Chem. 147 nx

Hoppe-Seyler

Handbuch

der

physiologisch- und pathologisch-

CHEMISCHEN ANALYSE

für

Ärzte und Studirende.

Von

Felix Hoppe-Seyler

Doctor der Medicin, Chirurgie und Naturwissenschaften, ord. Professor der angewandten Chemie an der Universität Tübingen.

Zweite vermehrte und gänzlich umgearbeitete Auflage.

Mit 14 Holzschnitten und 1 Tafel in Farbendruck.

Bayerische Staatsbibliothek München

Berlin 1865.

Verlag von August Hirschwald,

Unter den Linden 68.

194 – G.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen wird vorbehalten.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Druck von H. S. Hermann in Berlin.

Vorrede zur ersten Auflage.

Der an mich ergangenen Aufforderung, eine kurze Anleitung zur pathologisch-chemischen Analyse zu schreiben, habe ich sehr gern Folge geleistet, da das Bedürfniss einer solchen Zusammenstellung bei der Leitung zahlreicher practischer Arbeiten im Laboratorium mir sehr fühlbar geworden war und in den vorhandenen Werken, welche über den obigen Gegenstand handeln, mehre wichtige Methoden noch nicht berührt, oder nur angedeutet waren. Der Umfang dieser Schrift ist trotz aller Bemühung, sie kurz zu fassen, grösser geworden als es in der ursprünglichen Absicht lag. Die Pathologie, obwohl nur als ein specieller Theil der Physiologie aufzufassen, hat so mannigfaltige Processe zu untersuchen, dass sie durchaus den ganzen Apparat der physiologischen Untersuchungsmethoden zur Analyse der pathologischen Processe bedarf und somit wurde es auch nothwendig, in dieser Anleitung die gesammten physiologisch-chemischen Untersuchungsmethoden kurz zusammen zu stellen, wenn auch der eigentliche Zweck derselben nur der pathologisch-chemischen Analyse galt. Um den Umfang des Buches nicht noch mehr zu erweitern, sind von den qualitativen Prüfungs- und quantitativen Bestimmungsmethoden bei denjenigen Stoffen, wo mehre Methoden bekannt sind, nur diejenigen beschrieben, welche schnell ausgeführt werden können und doch hinlängliche Genauigkeit gewähren. Aus diesem Grunde ist z. B. die Methode der Bestimmung des Harnstoffes nach Heintz und Ragski unerwähnt geblieben, obwohl sie als die genaueste Bestimmungsmethode dieses Körpers allgemein anerkannt ist. Bei der Beschreibung der Eigenschaften einiger weniger Stoffe, welche in kurzer Zeit nicht zu beschaffen waren, ist jedesmal genau die Quelle angeführt, welcher die nöthigen Data entnommen sind; mit Ausnahme dieser Stoffe: Tyrosin (dessen Darstellung auf keine Weise glückte),

Inosinsäure, Sarkin, Xanthin, Hypoxanthin, Xanthoglobulin, Cerebrinsäure, Schweisssäure sind alle behandelten Stoffe auf ihr Verhalten im polarisirten Lichte untersucht und ihr Einfluss auf dasselbe angegeben, wenn sie überhaupt Einfluss zeigten. Von neuen eigenen Prüfungs- und Bestimmungsmethoden sind gegeben: die Bestimmung des Albumin und des Milchzuckergehaltes durch den Polarisationsapparat, Bestimmung des Hämatingehaltes durch die Farbenintensität, Bestimmung des Fibrin, des Gewichtes der nassen rothen Blutzellen, Bestimmung des Harnstoffes und Ammoniak in eiweisshaltigen Flüssigkeiten, des Harnstoffes im Harn als Modification von Millon's Verfahren und Prüfung des Harnes u. s. w. auf Gallensäuren. Wenn auch zur Prüfung einiger dieser Methoden nur kurze Zeit gestattet war, so glaube ich mich doch hinlänglich von ihrer Brauchbarkeit überzeugt zu haben.

Unter den Eigenschaften der einzelnen Körper sind die Krystallformen nur im Allgemeinen erwähnt, so weit sie eben Anhaltspunkte zur Erkennung geben können und in Holzschnitten diejenigen Krystallumrisse dargestellt, welcher characteristisch sind, wenn auch diese Stoffe noch in vielen andern Formen erscheinen können.

Die Methoden der Untersuchung gasförmiger Bestandtheile des Organismus sind in diese Anleitung nicht aufgenommen; auch die Prüfungsmethoden auf medicamentöse Stoffe sind unerwähnt geblieben; ihre Beifügung würde den Umfang dieser Anleitung verdoppelt haben. Die in vielen Hinsichten gewiss sehr mangelhafte Darstellung, bitte ich, mit Nachsicht zu beurtheilen; hinsichtlich der gegebenen Untersuchungsmethoden kann ich nur strenge Kritik und baldige Verdrängung derselben durch bessere wünschen.

Berlin, den 30. März 1858.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Die Anleitung zur pathologisch-chemischen Analyse, welche ich hiermit dem Publicum in der zweiten Auflage in wesentlich veränderter Form und grösserem Umfange vorlege, hat einerseits wegen wichtiger Bereicherungen, die einzelne Gebiete der physiologischen Chemie erhalten haben, besonders aber wegen einer Erweiterung des Planes, welcher dem Buche zu Grunde liegt, eine so vollständige Umarbeitung erfordert, dass ich mich veranlasst gesehen habe, dies auch in einer entsprechenden Veränderung des Titels auszudrücken.

Da ich zunächst die erste Auflage von dem Vorwurfe ermüdender, aphoristischer Kürze, einem Fehler, in welchen ein analytisches Lehrbuch nur zu leicht geräth, nicht freisprechen konnte, habe ich mich bei dieser Umarbeitung bestrebt, diesen Mangel zu beseitigen, soweit dies der Gegenstand ohne unnütze Breite zulässt.

Ein wesentliches weiteres Erforderniss schien die kurze Angabe des Vorkommens, und einer möglichst einfachen Darstellungsweise jedes der in Betracht gezogenen chemischen Stoffe sowie die der normalen Zusammensetzung der Flüssigkeiten und Organe des Körpers zu sein.

Indem ich nun ausser dieser Vervollständigung in der Beschreibung der einzelnen Stoffe und ihrer Gemenge eine ausführlichere Angabe der Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit und endlich eine besondere, der Schilderung der bei physiologisch-chemischen Untersuchungen häufig in Anwendung gezogenen chemischen und physikalischen Operationen gewidmete Abtheilung eingefügt habe, hoffe ich die Brauchbarkeit des Buches wesentlich erhöht zu haben.

Mit besonderer Ausführlichkeit sind in dieser erwähnten ersten Abtheilung die optischen Untersuchungsmethoden geschildert

und zwar aus zwei Gründen. Diese Methoden, welche schnelle sichere Erkennung und Bestimmung der Quantität der verschiedensten und gerade der physiologisch sehr wichtigen Körper ermöglichen, sind besonders in Deutschland noch wenig in Anwendung gezogen und es ist doch sicher vorauszusehen, dass durch ihren häufigeren Gebrauch noch viele wichtige neue Thatsachen ermittelt werden. Aber man kennt auch im Allgemeinen diese Methoden noch zu wenig und es schien besonders deshalb, weil sie in keinem Lehrbuche in genügender Weise geschildert sind, von Wichtigkeit, sie ausführlich zu beschreiben.

Die Schilderungen der Albuminstoffe, des Blutfarbstoffs, der Blutanalyse und Milchanalyse, wie sie in diesem Buche gegeben sind, weichen durchaus von den Angaben anderer Lehrbücher ab, es wird aber Jedem leicht sein, nach den gegebenen Vorschriften sich von der Richtigkeit der hier beschriebenen Verhältnisse zu überzeugen; es eröffnen diese Methoden, wie es scheint, ein neues Feld für weitere physiologische und pathologische Forschung.

Die angegebenen Methoden zur Bestimmung des Haemoglobin in §§. 224 — 226. der nassen Blutkörperchen in §§. 229 und 230. und somit der ganzen Blutanalyse sind aus Mangel an Zeit bis jetzt von mir eben so wenig als die Methoden zur schnellen Bestimmung des Caseïn, Albumin, Milchzucker und der Fette der Milch, welche in §§. 258 und 259. beschrieben sind, veröffentlicht, aber eine jede derselben ist durch mehre vergleichende Analysen auf ihre Zuverlässigkeit geprüft. Auch die Resultate der Untersuchungen des Dr. Liebreich über das Protagon und Neurin in §. 160, sowie die des Dr. Zaleski über die Fluorbestimmung in den Knochen in §. 270. werden in kurzer Zeit ausführlicher publicirt werden.

Da auch gute Abbildungen von mikroskopischen Krystallen einen nur sehr geringen Nutzen bringen können, aber zu manchen schlimmen Verwechselungen bereits Anlass gegeben haben, habe ich sie weggelassen, dagegen hoffe ich, dass die Darstellung einiger Instrumente und Apparate in Holzschnitten sowie besonders die beigegebene Tafel in Farbendruck das Verständniss der bezüglichen Untersuchungsmethoden und Erscheinungen mehr fördern werden, als eine Beschreibung in Worten es vermöchte.

Tübingen, 14. März 1865.

Hoppe-Seyler.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung . 1

I. Abtheilung.

Chemische Technik, Gebrauch der Apparate 2
1. Allgemeine chemische Operationen 2
2. Messungen . 11
3. Optische Untersuchungen . 17
 Spectraluntersuchungen . 17
 Untersuchung der Circumpolarisation 21
 Untersuchung der Fluorescenz 30

II. Abtheilung.

Die Reagentien . 31

III. Abtheilung.

Zusammensetzung, Eigenschaften und Methoden des Nachweises der einzelnen anorganischen und organischen Stoffe 42
A. Anorganische Stoffe . 42
B. Organische Stoffe oder Kohlenstoffverbindungen 63
 Säuren . 66
 Alkohole . 95
 Fette . 99
 Zuckerarten . 104
 Stickstoffhaltige organische Substanzen 117

IV. Abtheilung.

Qualitative und quantitative Untersuchung thierischer Flüssigkeiten, Gewebe und Concretionen 217
I. Aschen . 217

Seite

II. Untersuchung des Harns . 239
III. Untersuchung seröser Flüssigkeiten als Blutserum, Transsudate, Cystenflüssigkeiten, Synovia u. s. w. 287
IV. Untersuchung des Blutes 302
V. Untersuchung der Secrete 323
VI. Untersuchung der Organe und Gewebe 369

Anhang.

Methode zum Nachweis von Blut in Flecken auf Holz, Zeugen u. s. w. zu forensischen Zwecken . 388

Nachtrag . 391

Tabelle I. Volumina und specifische Gewichte des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen nach Kopp 395
Tabelle II. Aequivalente odereinfachste Mischungsgewichte der Elemente, welche in diesem Handbuche in Rechnung kommen. — Verhältnisszahlen zur Berechnung der Zusammensetzung von Aschen u. s. w. aus den einzelnen Bestimmungen . 396
Erklärung der Farbendruck-Tafel 398
Alphabetisches Register . 399

EINLEITUNG.

Eine Anleitung zu analytischen Untersuchungen kann keinen andern Zweck haben, als die chemischen Gesichtspuncte zu erläutern, welche man bei diesen Arbeiten im Auge zu behalten hat, und die Methoden zu beschreiben, nach welchen man die Untersuchungen möglichst schnell und doch sicher zu dem gesuchten Ende führt. Wenn es nun schon dem Chemiker von Fach eine höchst erwünschte Sache ist, sicher aber auch schnell bestimmte Antworten auf die für die Prüfung gestellten Fragen zu erhalten, so ist dies in noch höherm Grade für den Mediciner der Fall, welcher, wenigstens was den Practiker anlangt, meist nicht viel Zeit mit chemischen Untersuchungen verlieren will, vielleicht auch nicht verlieren darf. Es ist daher in dieser Anleitung das ganze Augenmerk darauf gerichtet, schnell ausführbare Methoden zu geben, wo sich solche bis jetzt geboten haben, doch musste dabei auch der Sicherheit der zu erwartenden Resultate genügend Rechnung getragen werden; eine Methode, welche wenn auch schnell ausführbar, nicht unzweifelhaft sichere Resultate liefert, ist gänzlich zu verwerfen. Die Sicherheit und Schnelligkeit der Ausführung chemischer Untersuchungen hängt aber wesentlich von der Kenntniss der Eigenschaften derjenigen Körper, mit denen man arbeitet, und der technischen Fertigkeit des Arbeitenden ab. Es wird daher keiner Rechtfertigung bedürfen, dass in dieser Anleitung der eigentlichen Schilderung der Untersuchungsmethoden einige Anweisungen und

Winke bezüglich der Technik der hier in Anwendung kommenden Operationen, einige Angaben über die häufiger gebrauchten Reagentien und eine ausführliche Darlegung der einzelnen im Körper der höheren Thiere bereits fertig gebildeten oder aus diesen als nächste Zersetzungsproducte hervorgehenden Stoffe vorausgeschickt sind.

I. ABTHEILUNG.

Chemische Technik, Gebrauch der Apparate.

1. Allgemeine chemische Operationen.

1. Die am Häufigsten bei qualitativen physiologisch-chemischen Untersuchungen zur Anwendung kommenden Operationen sind das Kochen, Abdampfen, Filtriren von Flüssigkeiten, Auswaschen der Niederschläge, Trocknen und Glühn. Auch diese einfachen Proceduren erfordern Uebung und Aufmerksamkeit und es ist von der richtigen Ausführung derselben das Gelingen selbst einfacher Untersuchungen abhängig. Es mögen daher zunächst über diese Operationen einige practische Bemerkungen hier Platz finden, die besonders das Verhalten der thierischen Stoffe bei denselben betreffen.

Kochen und Abdampfen von Flüssigkeiten.

2. Das Kochen der Flüssigkeiten geschieht in Reagirkölbchen, Kolben, Kochflaschen, Porcellanschalen, das Abdampfen wässriger Flüssigkeiten nur in letzteren. Alkoholische Flüssigkeiten können in hinreichend hochwandigen Schalen oder besser in Bechergläsern, ätherische oder Chloroform-Lösungen nur in letzteren ohne Verlust verdunstet werden. Zum Abdampfen kleiner Mengen wäss-

riger Flüssigkeiten sind Uhrschalen sehr geeignet. Alkoholische oder ätherische Lösungen dürfen nur auf dem Wasserbade nie direct über der Gas- oder Weingeist-Flamme verdunstet werden, da sich ihr Dampf an der Flamme leicht entzündet.

Viele Flüssigkeiten besonders zuckerhaltige bräunen sich beim Kochen und Abdampfen bei hoher Temperatur, besonders über freiem Feuer. Man dampft sie am Besten bei einer Temperatur von 70—80⁰ entweder direct über kleiner Flamme oder im Wasserbade ein, indem man durch fleissiges Umrühren die Verdunstung des Wassers beschleunigt. Ziemlich verdünnte Flüssigkeiten z. B. Harne verdampft man am Besten zunächst über freiem Feuer bei mässigem Sieden und setzt, wenn sie concentrirter geworden sind, das Abdampfen auf dem Wasserbade fort.

Durch gutes Umrühren vermeidet man auch möglichst das heftige Stossen und Spritzen, welches leicht eintritt, wenn sich schwere Niederschläge aus den kochenden Flüssigkeiten absetzen z. B. beim Eindampfen bereits concentrirter Harne oder Salzlösungen über freiem Feuer.

Eiweisshaltige Flüssigkeiten sind langsam unter gutem Umschütteln oder Umrühren mit einem Glasstabe zum Kochen zu erhitzen. Selbst im Probirröhrchen tritt wegen schlechter Wärmeleitung der Eiweisscoagula leicht Bräunung eiweissreicher Flüssigkeiten ein, wenn man nicht durch Umdrehn und Schütteln die Erhitzung möglichst gleichmässig auf die ganze Flüssigkeit wirken lässt.

Zu heftige plötzliche Erhitzung durch eine heisse Flamme an einer Stelle zersprengt nicht allein fast immer die Gefässe, sondern verdirbt auch sicher die ganze Flüssigkeit, wenn sie eiweissreich ist. Will man die Braunfärbung beim Kochen eiweissreicher Flüssigkeiten sicher vermeiden, so trägt man diese in kleinen Portionen unter gutem Umrühren in bereits siedendes Wasser ein.

Wässrige oder alkoholische Flüssigkeiten, welche bei höherer Temperatur Zersetzung befürchten lassen, dampft man bei gewöhnlicher Temperatur mittelst der Luftpumpe über Schwefelsäure ein.

Filtriren durch Asbest, Leinwand, Papier.

3. Die Trennung der Flüssigkeiten von Niederschlägen erfolgt meist mittelst Filtration durch ungeleimtes Papier. Will man letzteres als leicht zerstörbaren organischen Körper vermeiden, so bringt man einen in der Flamme vorher zum Glühn erhitzten Asbestpfropf in die Spitze eines Glastrichters und stopft ihn hier

nicht zu fest vor die Oeffnung der Röhre des Trichters; sehr feinkörnige Niederschläge werden vom Asbestpropf gut zurückgehalten. Das Filtriren durch Leinwand dient entweder zur ersten gröberen Scheidung massiger, schwerer, grobkörniger Niederschläge von den Flüssigkeiten oder man zieht es in Anwendung bei Filtration schleimiger Flüssigkeiten, welche Papierfiltra schnell verstopfen würden (z. B. Trennung des geschlagenen Faserstoffs vom Blute). Dem Filtriren durch Leinwand kann man fast stets ein Auspressen des Niederschlags im Leinwandbeutel mit der Hand oder einer Presse folgen lassen. Um starkes Pressen anwenden zu können, bedient man sich als Einhüllung des zu pressenden Breis am Besten des aus Wolle gewobenen Oelpresstuches. Zum Auspressen von gehacktem Fleisch eignet sich besonders ein sehr starkes Netz mit engen Maschen.

Die Papierfiltra sollen ein wenig kleiner sein, als die Glastrichter, für welche sie bestimmt sind; nie darf das Filter über den Rand des Trichters herausragen, da sonst völliges Auswaschen unmöglich wird. Es ist meist zweckmässig, das Filter zu befeuchten und an die Wandung des Trichters überall anzulegen, ehe man die zu filtrirende Flüssigkeit aufgiesst. Sehr grosse Filtra, durch welche wässrige Flüssigkeiten filtrirt werden sollen, unterstützt man dadurch, dass man die Spitze derselben in ein zweites kleineres Filter stellt.

Das Aufgiessen der Flüssigkeiten ist behutsam auszuführen, damit kein Verlust durch Spritzen entsteht und nicht durch den plötzlichen Stoss das Filter zerrissen wird. Man giesst an einem senkrecht angelegten Glasstabe aus nicht zu gefülltem Gefässe hinab, so dass die Flüssigkeit am Glasstabe hinabrieselnd unter sehr stumpfem Winkel etwa die Mitte der Seitenwand des Filters trifft.

Auswaschen der Niederschläge.

4. Das Auswaschen der Niederschläge auf dem Filter geschieht mittelst der Spritzflasche. Es ist besonders darauf zu achten, dass der Strahl der Waschflüssigkeit weder zu heftig stossend wirkt, noch die Filterwand oder den Niederschlag senkrecht trifft, da sonst das Papier zerreissen und Verspritzen der Niederschläge stattfinden kann. Man darf auch die Filtra nicht zu hoch mit Flüssigkeit füllen; insbesondere ist es rathsam genügenden Raum im Filter leer zu lassen, wenn sehr feinkörnige Niederschläge abzufiltriren sind. Im Ganzen gilt die Regel, Niederschläge zu-

nächst sich absetzen zu lassen, sodann zuerst die Flüssigkeit zu filtriren und endlich den Niederschlag selbst aufs Filter zu bringen, indem man ihn mit der erforderlichen Waschflüssigkeit (meist also Wasser) oder mit etwas bereits filtrirter Flüssigkeit, die man zurückgiesst, allmälig völlig auf dem Filter sammelt. In den meisten Fällen ist es zweckmässig, erst dann von Neuem Flüssigkeit auf das Filter zu bringen, wenn die vorhergehende Portion bereits das Filter passirt hat, doch ist es in einzelnen Fällen besser, das Filter stets voll Flüssigkeit zu erhalten. Um das Hineinfallen von Staub und die Verdunstung in den Filterrändern zu verhüten, bedeckt man den Trichter mit einer Glasplatte.

Sehr massige feinkörnige oder gelatinöse Niederschläge werden auf dem Filter nur sehr schwer vollkommen ausgewaschen. Hier ist es zweckmässiger, durch Decantiren d. h. durch Abgiessen der Flüssigkeit vom Niederschlage so gut es geht, Aufgiessen einer Portion Waschflüssigkeit auf denselben, Umrühren, Absetzenlassen, Abgiessen dieser Flüssigkeit und Wiederholung dieser Procedur die Niederschläge von gelösten Substanzen allmälig zu befreien. Man filtrirt dann die abgegossenen Flüssigkeiten und bringt nach völligem Auswaschen endlich den ganzen Niederschlag aufs Filter.

Filterasche.

5. Es ist wohl darauf zu achten, dass auch das beste Filtrirpapier selbst das feinste schwedische etwas Asche (Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Kieselsäure, u. s. w.) enthält. Um Filtra fast völlig aschefrei zu erhalten, extrahirt man sie mit verdünnter Salzsäure und wäscht sie darauf mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers.

Durch concentrirte Mineralsäuren sowie durch starke Laugen der fixen Alkalien wird das Filtrirpapier zerstört.

Extrahiren.

6. Das Extrahiren einer festen Masse durch eine Flüssigkeit gelingt nur dann schnell und vollständig, wenn die Masse in hinreichend fein vertheiltem Zustande der extrahirenden Flüssigkeit dargeboten wird. Sind die zu extrahirenden Körper pulverisirbar, so verwandelt man sie vor dem Aufgiessen der Flüssigkeit in ein möglichst feines Pulver; sind sie nicht pulverisirbar, so bringt man sie, wenn sie breiige, schleimige oder harzige Consistenz haben, wenn möglich erst in concentrirte, wässrige oder alkoholische Lösung und übergiesst nun unter gutem Umrühren mit der extrahi-

renden Flüssigkeit und verwandelt somit die Extraction in eine Fällung der nicht löslichen Substanzen. Um thierische Organe zu extrahiren z. B. Muskeln, zerkleinert man sie vorher durch Zerreiben mit Glasstücken oder durch eine Fleischhackmaschine. Alle eiweisshaltigen Substanzen extrahirt man mit Wasser am Besten unter der Coagulationstemperatur der Albuminstoffe und entfernt dann im Extracte das Eiweiss durch Aufkochen.

Zur Trennung der Fette u. s. w. von andern Stoffen durch Extraction ersterer mittelst Aether oder Chloroform eignen sich im Ganzen wässrige Lösungen oder Emulsionen besser als die festen Verdampfungsrückstände dieser Flüssigkeiten. Man schüttelt die Lösungen mit Aether oder Chloroform, lässt dann einige Zeit stehn und trennt die Flüssigkeiten durch Abgiessen. Ist die Aether- oder Chloroformlösung dann noch trübe, so wird sie durch Filtration meist sofort geklärt. Eiweiss- oder schleimreiche Flüssigkeiten lassen sich meist schwer mit Chloroform extrahiren, da das Letztere dann sich als Emulsion niederschlägt, deren Tröpfchen beim Stehen nicht zusammenfliessen. Durch Waschen des Chloroformniederschlags mit Wasser lässt sich dieser Uebelstand oft beseitigen; gelingt dies nicht, so destillirt man von dieser abgegossenen Emulsion das Chloroform im Wasserbade ab, trocknet den Rückstand, extrahirt ihn dann nochmals mit Chloroform und filtrirt.

Trocknen.

7. Nicht leicht zersetzliche Substanzen trocknet man im sog. Trockenschranke oder auf dem Wasserbade oder im kleinen Luftbade bei 100°—120°; viele Substanzen können ohne Zersetzung zu erleiden, selbst bei 130°—140° getrocknet werden. In manchen Fällen ist es zweckmässig, die Substanzen in einer Röhre im langsamen Luftstrome, der vorher durch ein mit Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr geleitet seines Wasserdampfes beraubt ist, zu trocknen, indem man die Röhre, welche die Substanz enthält in ein Luftbad oder Wasserbad einlegt. Den Luftstrom erzeugt und regulirt man durch einen Aspirator.

Die Kugel des Thermometers, welches die Trockentemperatur im Luftbade anzeigt, soll ebensowenig als das Gefäss, in welchem sich der zu trocknende Körper befindet, irgendwo die Wandung des Luftbades direct berühren; beide sollen etwa in gleicher Höhe mindestens 1 Zoll hoch über dem Boden des Luftbades stehen. Die Luftbäder haben gewöhnlich zu dem Zweck, das Gefäss mit

der Substanz aufzunehmen, einen metallenen Träger in der angegebenen Höhe über dem Boden des Luftbades. Ist das Gefäss, in dem sich die zu trocknende Substanz befindet, ein metallenes, so stellt man es am Besten auf ein Dreieck aus feinem Platindraht oder auf ein Stück Papier, damit nicht durch metallene Leitung das Gefäss und somit der zu trocknende Körper eine höhere Temperatur erlangt, als das Thermometer des Luftbades anzeigt. Man heizt das Luftbad langsam durch eine kleine Flamme bis auf die erforderliche Temperatur.

Filtrirpapier und andere hygroscopische Substanzen, somit auch alle pulverförmigen Körper trocknet man in Gefässen, welche man noch heiss gut verschliessen kann. Insbesondere empfiehlt sich hierzu der allgemein gebrauchte Apparat, bestehend aus 2 gut aufeinander passenden Uhrgläsern und einem metallenen Halter, welcher die Ränder der Uhrgläser dicht aufeinander gedrückt hält. Man bringt die zu trocknenden Pulver oder Filter in das eine der Uhrgläser, legt das andere umgekehrt lose darauf, so dass es jedoch nicht schliesst, erhält die Substanz in den Uhrgläsern etwa $1/4$ Stunde im Luftbade bei der erforderlichen Temperatur (Filter dürfen nicht wohl über 130^0 erhitzt werden) öffnet dann das Luftbad, schiebt das obere Glas über das untere so dass sie gut schliessen, schiebt auch den Halter über und lässt den Apparat mit der enthaltenen Substanz unter einer Glasglocke über einer Schale, welche mit concentrirter Schwefelsäure oder Natronkalk halb gefüllt ist, erkalten.

Sind die zu trocknenden Körper zu voluminös, um zwischen zwei Uhrgläsern Platz zu finden, so bedient man sich mit Vortheil eines kleinen Becherglases mit aufgeschliffener Glasplatte statt der Uhrgläser.

Substanzen, welche hohe Temperatur nicht ohne Zersetzung ertragen, trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur über concentrirter Schwefelsäure im luftverdünnten Raume. Das Trocknen erfordert hier aber, selbst wenn die Substanzen relativ grosse Oberfläche haben, meist mehrere Tage; insbesondere trocknen uncoagulirte Eiweissstoffe schwer vollständig aus. Sind die Substanzen noch sehr nass, wenn man sie auf den Recipienten der Luftpumpe bringt, so vermeide man beim Evacuiren den Siedepunct der benetzenden Flüssigkeit zu erreichen, da beim plötzlichen, meist stossweisen Sieden leicht durch Verspritzen Verluste entstehen.

Sicherheit über völlig vollendetes Austrocknen giebt nur Wägen der Substanz, Wiederholung des Trocknens und Wiederwägen.

Ist das Gewicht beim zweiten Wägen gleich dem früher gefundenen, so ist die mögliche Trockenheit erreicht.

Glühen.

8. Substanzen, die man hohen Hitzegraden aussetzen will, sind stets vorher hinreichend zu trocknen. Man glüht dieselben im Porcellan- oder Platin-Tiegel, kleine Proben auch auf einem Stück Platinblech oder im Platinlöffel; enthalten jedoch die zu glühenden Substanzen leicht reducirbare Metalle: als Kupfer, Blei, Silber, Gold, Zinn, oder enthalten sie Jod, Brom, Phosphor, so sind alle Platingefässe zu vermeiden. Hat man auf dem Filter gesammelte Niederschläge zu glühen, so setzt man den Tiegel auf ein Stück Glanzpapier, öffnet vorsichtig das mit dem Niederschlage vorher gut getrocknete Filter, schüttet den Inhalt in den Tiegel aus, legt dann das vom Niederschlage ziemlich gereinigte Filter auf ein zweites Stück Glanzpapier, schüttet die Stäubchen, welche etwa neben den Tiegel gefallen sind, in denselben ein, faltet das Filter zusammen und legt es gleichfalls in den Tiegel. Man stellt dann den Tiegel auf oder richtiger in ein Dreieck von nicht zu schwachem Eisendraht oder besser Platindraht (nie auf einen Messing- oder Kupferträger); sehr zweckmässig ist es, in einem Dreieck von Eisendraht ein kleineres Dreieck von Platindraht auszuspannen und letzteres als Träger für den Tiegel zu benutzen. Die Erhitzung des Tiegels darf dann nur allmälig höher und höher durch die Flamme gesteigert werden, und man hat um so sorgfältiger die heftige Erhitzung zu vermeiden, je lebhafter Gas- und Rauchentwickelung sich zeigt. Ein Auflegen des Deckels ist im Anfang zweckmässig, ebenso auch bei Veraschungen am Ende, um durch möglichste Steigerung der Hitze die letzten Spuren von Kohle, die die Wandungen des Tiegels nicht unmittelbar berühren, zu entfernen. Das Auflegen des Deckels im Anfange ist besonders wichtig um Verluste durch Zerplatzen von Krystallen (Decrepitiren) oder trockner amorpher Stoffe, Albumin, Leim u. s. w. zu vermeiden. Durch zu schnelles Erhitzen erhält man leicht Verluste an feuerbeständigen Substanzen durch die heftig entweichenden Gase; Eisenoxyd und Platin können beim schnellen Erhitzen von Hämatin und Platinsalmiak reichlich durch die Gase fortgerissen werden; Auflegen des Deckels wirkt hierfür eher schädlich als nützlich. Nach beendetem Glühen lässt man den Tiegel auf dem Dreieck ein Wenig erkalten, bringt ihn aber, falls man die geglühte Masse wägen will, noch heiss in den Schwefelsäure-

Trockenapparat und lässt sie hier völlig erkalten, ehe man zum Wägen schreitet.

Untersuchung der Krystalle.

9. Die Darstellung der Krystalle der verschiedenen krystallisirbaren Körper ist so verschiedenartig dass sich allgemeine Regeln kaum geben lassen. Nur für die microscopische Untersuchung ist es von Wichtigkeit darauf aufmerksam zu machen, dass man in vielen Fällen am Besten thut die Krystalle des Körpers, die man untersuchen will, auf dem Objectträger sich selbst bilden zu lassen, da feine Krystalle auch bei vorsichtiger Behandlung beim Uebertragen auf den Objectträger meist sehr beschädigt werden. Man bringt zu dem Zwecke einen Tropfen der concentrirten Lösung der zu prüfenden Substanz auf den Objectträger, legt ein Deckgläschen auf und lässt einige Zeit an der Luft, oder wenn der Körper leicht zerfliessende Krystalle bildet, im Schwefelsäuretrockenapparate stehen, lässt nöthigenfalls von Zeit zu Zeit noch einige Tropfen der ganz concentrirten Lösung von der Seite hinzufliessen, untersucht schliesslich die gebildeten Krystalle mit dem Microscope, während sie allseitig von der concentrirten Lösung umgeben sind. Um bei unregelmässigen Knollen- oder Kugelformen zu entscheiden, ob sie aus Krystallen oder aus amorphen Stoffen gebildet sind, untersucht man die fraglichen Körper unter Anwendung des Polarisationsapparates und eines dünnen Gyps- oder Glimmerblättchens, welches bei gekreuzten Nicols so unter den Objectträger geschoben ist, dass das Licht erst durchs Glimmerblättchen und dann durch die zu prüfenden Krystalle geht. Ist das Glimmerblättchen richtig orientirt, so ist das Gesichtsfeld lebhaft gefärbt und darüber befindliche Krystalle werden, wenn sie nicht dem regulären System zugehören, je nach ihrer Lage gleiche oder andere Farben haben als das übrige Gesichtsfeld, während amorphe Substanzen keine Aenderung oder Färbung des Gesichtsfeldes hervorrufen. Thierische oder pflanzliche Gewebstheile zeigen jedoch sowie die nicht regulären Krystalle Doppelbrechung und lassen sich daher durch die Prüfung im polarisirten Lichte mit dem Glimmerblättchen nicht von letzteren unterscheiden. Auch solche Substanzen, welche in Wasser aufgequollen auf dem Objectträger eintrocknen, zeigen während und nach dem Trocknen Doppelbrechung, da sie beim Trocknen eine unregelmässige Spannung erhalten; so zeigt es sich z. B. beim Leim. Es sind daher alle auf Krystallisation zu prüfenden Körper vor dem Trocknen während der Un-

tersuchung zu schützen, indem man sie stets von Flüssigkeit umgeben erhält.

Trennung durch Endosmose oder Dialyse.

10. Seitdem man in dem vegetabilischen Pergament einen der Fäulniss und der Veränderung durch die gewöhnlichsten Agentien nicht ausgesetzten zu endosmotischen Versuchen sehr gut geeigneten Stoff besitzt, hat man mehrfach die endosmotischen Vorgänge zur Trennung von Substanzen empfohlen, welche mit verschiedener Geschwindigkeit oder gar nicht durch die Poren dieses Pergamentes sich ergiessen können. Einige Stoffe, wie arabisches Gummi und Albuminstoffe sind der Diffusion kaum fähig, bringt man sie in concentrirter Lösung in eine Flasche, deren Boden abgesprengt und durch ein wasserdicht übergebundenes Stück vegetabilisches Pergament ersetzt ist, und setzt die so gefüllte Flasche in eine Schale mit destillirtem Wasser, so gehen kaum bemerkbare Spuren dieser Stoffe durch die Membran in das Wasser über. Enthält die Albumin- oder Gummilösung dagegen Salze oder im Allgemeinen der Diffusion fähige Substanzen, so treten diese, falls sie nicht vom Gummi oder Albumin durch chemische Affinität festgehalten sind, so lange in das Wasser über, bis die Concentration der äusseren wässrigen Lösung der der innern für diese Substanzen nahezu gleich geworden ist. Wenn man nun sonach im Stande ist, diffusible Körper (Krystalloïde nach Graham) von nicht diffusiblen (Colloïde, Graham) zu trennen, indem man die Mischungen beider in obiger Weise mit Wasser sich diffundiren lässt, nach einigen Stunden das Wasser aussen in der Schale durch neues ersetzt, nach wieder einigen Stunden abermals wechselt, so können bedeutende Quantitäten der diffusiblen Substanzen aus der ursprünglichen Mischung entfernt und durch Verdunsten u. s. w. der äusseren wässrigen Lösungen für sich gewonnen werden. Man gelangt nun zwar auch bei möglichster Begünstigung schneller Diffusion nie dahin, die Salze u. s. w. völlig von Gummi, Schleim, Albuminstoffe u. dergl. zu trennen, doch werden sie wesentlich gereinigt und die Salze so wie andere diffusible Körper frei von Gummi, Albumin u. s. w. erhalten. Graham, welcher diese Scheidungsmethode zuerst in umfassenderer Weise angewendet hat, nennt dieselbe Scheidung durch Dialyse*). Um recht schnelle Diffusion zu bewirken, ist 1. die Diffusionsfläche d. h. die Membran, durch

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 121. S. 1. 1862.

welche die Diffusion stattfindet, recht gross zu nehmen 2. die specifiisch schwerere Flüssigkeit muss in der Flasche sein und diese so im Wasser aufgehängt werden, dass die Membran nicht nach innen hineingedrückt wird. 3. höhere Temperatur begünstigt die Diffusionsgeschwindigkeit ebenso wie 4. öfteres mässiges Schütteln der Flüssigkeit in der Flasche. Der Strom verlangsamt sich immermehr je geringer, der Gehalt der Mischung in der Flasche an diffusiblen Substanzen wird, man thut daher gut nach einiger Zeit den Inhalt der Flasche etwas einzudampfen und nun weiter der Dialyse mit Wasser zu unterwerfen.

2. Messungen.

Volumenbestimmung.

11. Zur Messung der Volumina von Flüssigkeiten bedient man sich calibrirter Röhren, Cylindergläser, Kolben, Pipetten und Büretten mit aufgeätzter oder mittelst des Diamant aufgeschriebener Theilung. Die Messung mittelst der Kolben und Pipetten ist die genauste, aber solche Messungen sind nur für einzelne bestimmte Volumina brauchbar (Literkolben, 20 Ccm. fassende Pipette u. s. w.) Zur Ausführung recht genauer Messung des Volumens einer Flüssigkeit ist genaue Markirung vom Stande des Niveau dieser Flüssigkeit erforderlich; man benutzt hierzu die untere Grenze des dicken (bei durchfallendem Lichte durch Reflexion und Brechung dunkel erscheinenden) Ringes, welcher sich an der Peripherie des Niveau durch Emporsteigen der Flüssigkeit an der Glaswandung bildet. Man liest den Stand des Niveau bei vollkommen verticaler Stellung (oder Hängen) des Gefässes und bei durchfallendem Lichte ab, indem man das Auge möglichst genau im Horizonte der Flüssigkeit zu halten sucht. In Büretten bestimmt man den Stand des Niveaus am Leichtesten und Genausten durch Aufsetzen eines gut gearbeiteten ERDMANN'schen Schwimmers auf die Flüssigkeit. Zur Abmessung von Flüssigkeiten mittelst der MOHR'schen Quetschhahnbürette füllt man dieselbe zunächst mit der betreffenden Flüssigkeit ganz an, öffnet plötzlich den Quetschhahn, so dass die hinabstürzende Flüssigkeit die Luft aus dem Kautschukrohr und der Spitze austreibt, lässt dann bis zum 0-Strich der Theilung

der Bürette vorsichtig ablaufen und beginnt nun die Abmessung des gesuchten Volumens der Flüssigkeit durch vorsichtiges Ablaufenlassen derselben unter Beobachtung der Theilung in ein untergesetztes Gefäss.

Je zäher die Flüssigkeit ist, desto langsamer hat man dieselbe bei Abmessung bestimmter Volumina aus der Bürette ausfliessen zu lassen; man lässt dann die Bürette auch noch einige Zeit stehn und beobachtet dann, ob nicht das Niveau nachträglich in der Bürette gestiegen ist. Das nachträgliche Steigen geschieht beim Abmessen zäher Flüssigkeiten (Blut, Eiter, u. s. w.) meist in sehr bemerklichem Grade, selbst wenn man ziemlich langsam ausfliesen liess, und wenn man dann diese nachträglich an der Wandung langsam herabfliessende Quantität der Flüssigkeit nicht gleichfalls in das unterstehende Gefäss zur früher abgemessenen Quantität hinzufügen wollte, würde man durchaus fehlerhafte Volumenbestimmungen erhalten.

Ueber die Anfertigung, Calibrirung der Messröhren, Cylinder u. s. w. sowie das Nähere über das Operiren mit denselben siehe Mohr Lehrbuch der Titrirmethode, 2. Auflage, Braunschweig 1862.

Die im Handel gewöhnlich zu erhaltenden Messgefässe sind zu unterscheiden in solche, welche auf Einguss, und solche, die auf Ausguss markirt sind. Literkolben sind stets auf Einguss gestellt, d. h. ihr Inhalt bis zur Mark am Halse ist wirklich 1 Liter (Mohr fertigt jedoch Literkolben, welche 1,12 Liter enthalten, indem er 1 Kgrm. Wasser von 17,5^0 darin abwiegt und das Niveau desselben am Halse durch eine Marke bezeichnet) Pipetten sind stets auf Einguss markirt, d. h. die Pipetten fassen bis zu ihrer Marke das durch den Titre angegebene Flüssigkeitsvolumen, welches man durch Ausfliessen desselben in ein anderes Gefüss erhält, dem Quantum Flüssigkeit, welches beim Ausfliessenlassen an der Glaswandung haftet. Die Büretten sind ebenso wie die Pipetten calibrirt.

Genaue volumetrische Bestimmungen erfordern auch Beobachtung der Temperatur der Flüssigkeit bei der Abmessung, da dieselbe Masse Flüssigkeit je nach der verschiedenen Temperatur, bei der man sie untersucht, verschiedenes Volumen einnimmt. Man darf nun bei den hier in Betracht kommenden Flüssigkeiten annehmen, dass sie annähernd durch Erhöhung der Temperatur gleiche Ausdehnung erfahren als destillirtes Wasser. In der Tabelle I. (siehe Anhang) giebt die Columne A. die Werthe, mit denen man ein bestimmtes Volumen zu dividiren hat, um das Volumen zu er-

halten, welches dieselbe Masse Flüssigkeit bei 0⁰ haben würde, z. B. 1000 Ccm, Flüssigkeit bei 20⁰ abgemessen sind bei

$$0^0 = \frac{1000}{1{,}00157} \text{ also } = 998{,}43 \text{ Ccm.}$$

Wägung.

12. Die Construction guter chemischer Wagen, ihre Prüfung auf Richtigkeit und Empfindlichkeit sind in den verbreitetsten Lehrbüchern der Physik in genügender Ausführlichkeit besprochen und es kann hier um so mehr eine Darlegung dieser Dinge unterbleiben, als für physiologisch-chemische Untersuchungen an die Wage keine andere Anforderung gemacht wird als durch andere chemische Arbeiten; daher mögen nur einige stets zu beherzigende practische Regeln hier Platz finden.

Möglichst geringe Belastung, Vermeidung von Stössen, Staub, oxydirenden Gasen und Wasserdampf, vorsichtiges Lösen und Schliessen der Arretirung beim Wägen sind die wesentlichsten Vorsichtsmassregeln, durch welche der Wage ihre Empfindlichkeit erhalten bleibt. Die Wage ist stets arretirt zu halten ausser in der einzelnen Probe beim Wägen selbst. Während des Auflegens der zu wägenden Gegenstände und Gewichte darf die Arretirung nie gelöst sein.

Feine chemische Wagen befinden sich stets in einen Glaskasten und die vordere Thür soll bei der Wägung, wenn es angeht, nicht geöffnet werden, die seitlichen Thüren nur bei arretirter Wage. Die Gefässe, in denen Substanzen gewogen werden, sollen möglichst leicht sein und die Grösse der Totalbelastung der Wage darf sich möglichst wenig der grössten erlaubten Belastung (gewöhnlich 100 bis 200 grm.) nähern; ist letzteres unvermeidlich, so ist die Arretirung besonders behutsam und nur auf kurze Zeit zu lösen.

Die Gewichte (nur Grammgewichte sind gebräuchlich und zweckmässig) dürfen nur mit der Pincette, nie mit den Fingern gefasst und transportirt werden. Es ist zweckmässig, die Gewichte stets auf die eine (rechte) die zu wägende Substanz auf die andere (linke) Wagschale zu legen. Hat man die Wägung beendet, so addire man zunächst nach den fehlenden Gewichten im Gewichtskasten das Gewicht der Substanz und controlire dann, indem man vorsichtig die Gewichte von der Wagschale abnimmt und in ihr Kästchen zurückbringt. Die Belastung darf auf der Wage nicht längere Zeit stehen bleiben, am Wenigsten einseitige Belastung.

Die Gefässe sind vor dem Wägen sorgfältig zu trocknen, dürfen aber erst nach vollständiger Abkühlung gewogen werden. Heisse Körper erscheinen wegen der an ihnen aufsteigenden erwärmten Luftströme leichter als sie sind.

Flüchtige Stoffe, auch Wasser enthaltende Körper, sowie hygroscopische vorher getrocknete Substanzen dürfen nur in verschlossenen Gefässen gewogen werden (vergl §. 7.)

Grössere Lasten wägt man am Genauesten auf guten Decimalwagen. Hierzu empfehlen sich besonders die SCHÖNEMANN'schen Patentwagen. Will man auf denselben die möglichste Genauigkeit erreichen, so verfährt man nach dem Princip der indirecten Wägung, welches bei sehr accuraten Wägungen auf feinen chemischen Wagen gleichfalls häufig in Anwendung gezogen wird; man wägt erst den zu wägenden Körper, entfernt nach der Arretirung der Wage letzteren und setzt an seine Stelle Gewichte, bis diese denen der Schale das Gleichgewicht halten.

Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten durch Aräometer.

13. Ein fester Körper in eine Flüssigkeit gebracht, sinkt in derselben, wenn er geringeres spec. Gewicht besitzt, soweit ein, bis das Gewicht des durch ihn verdrängten Flüssigkeitsvolumen gleich seinem Gewichte ist. So giebt nun auch die Tiefe des Einsinkens des Aräometer an, ein wie grosses Volumen der Flüssigkeit verdrängt werden muss, um dem constant bleibenden Gewichte des ganzen Aräometer die Wage zu halten.

Man bestimmt den Grad des Einsinkens nach der Scala, welche die Spindel des Aräometers trägt, indem man das Instrument in eine Flüssigkeit, welche mindestens so tief als das Aräometer hoch und etwas breiter als der Durchmesser des Körpers vom Aräometer ist, vorsichtig einsinken und darin schwimmen lässt. Die Scala eines zweckmässig eingerichteten Aräometers giebt dann direct das spec. Gewicht der Flüssigkeit an, wenn man untersucht, bei welchem Theilstrich der Scala das Niveau der Flüssigkeit die Spindel des schwimmenden Aräometers schneidet.

Ist das Aräometer an der Oberfläche fettig, so hängen sich Luftblasen an den eingetauchten Theil und heben es oder Flüssigkeitstropfen an den das Niveau überragenden Theil der Spindel und drücken es hinab. Beide Fehler sind zu vermeiden, auch darf das Instrument während des Ablesens die Wandung des Gefässes nicht berühren.

Die zur Untersuchung des Harns gebräuchlichen Aräometer, Urometer oder Urinprober genannt, erlauben wegen des geringen Durchmessers ihrer Spindel genauere Bestimmung des spec. Gewichtes als die gewöhnlichen Aräometer; man kann an ihnen die dritte Decimalstelle des spec. Gewichts noch direct ablesen.

Die käuflichen zu Harnuntersuchungen bestimmten Aräometer sind vielfach unrichtig. Man hat zunächst darauf zu sehn, dass die Spindel möglichst genau cylindrisch ist und die Zwischenräume zwischen den einzelnen Theilstrichen nicht einander gleich sind, sondern sich umgekehrt verhalten, wie die spec. Gewichte die die angrenzenden Theilstriche anzeigen. Man prüft dann die Richtigkeit des Aräometers, indem man es im destillirten Wasser schwimmen lässt und dann in einer spec. schwereren Flüssigkeit, deren spec. Gewicht man mit einem corrigirten Aräometer oder mit dem Picnometer (vergl. den folgenden §. 14.) bestimmt hat. Wenn die Temperatur der Flüssigkeiten in Berücksichtigung gezogen ist, lässt sich dann die Richtigkeit des Instrumentes sicher ermessen.

Um das spec. Gewicht einer Flüssigkeit bei 0^0 kennen zu lernen, nachdem man dasselbe für eine höhere Temperatur bestimmt hat, ist eine ähnliche Correction vorzunehmen, als bei der Bestimmung des Volumens (vergl, §. 11.) In Tafel I. Columne B. sind für jede Temperatur die Zahlen gegeben, mit denen das gefundene spec. Gewicht zu dividiren ist, um das spec. Gewicht derselben Flüssigkeit bei 0^0 zu erhalten (vorausgesetzt dass die untersuchte Flüssigkeit durch die Wärme ebenso ausgedehnt wird, als destillirtes Wasser).

Bestimmung des spec. Gewichts von Flüssigkeiten im Picnometer.

14. Im Picnometer bestimmt man das Gewicht eines abgemessenen Volumen Flüssigkeit und berechnet das spec. Gewicht durch Vergleichung dieses Gewichtes mit dem eines gleichen Volumen destillirten Wassers von derselben Temperatur. Diese Methode der spec. Gewichtsbestimmung ist die genauste, besonders wenn man die Untersuchung mit dem von Geissler construirten Fläschchen, welches mit einem Thermometer versehen ist, vornimmt.

Zur Ausführung dieser Bestimmung ist zuerst das Gewicht des leeren und trocknen Picnometer zu ermitteln, dann ist dasselbe mit ausgekochtem destillirtem Wasser ganz zu füllen, etwaige Luftbläschen schnell zu entfernen, das Thermometer einzusetzen, die

Oberfläche des Fläschchens mit Leinwand und Papier (nöthigenfalls nach Abspülen mit Wasser) schnell zu trocknen, ohne es hierbei mit der Hand zu erwärmen, endlich die Kappe auf das Capillarröhrchen aufzusetzen und zugleich die Temperatur am Thermometer abzulesen, einen etwa herabgelaufenen Tropfen abzutrocknen und nun zu wägen. Man giesst dann das Wasser aus und trocknet das Fläschchen, Thermometer u. s. w. sorgfältig, füllt das Fläschchen mit der Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bestimmt werden soll, in der angegebenen Weise setzt das Thermometer ein, trocknet aussen gut ab, setzt die Kappe auf das Capillarrohr, liest die Temperatur ab und wägt. Zieht man das Gewicht des Picnometer von den beiden gefundenen Gewichten, 1) des Picnometer mit Wasser und 2) des Picnometer mit Flüssigkeit ab, so erhält man die Gewichte gleicher Volumina von Wasser und von der zu untersuchenden Flüssigkeit und wenn beide Bestimmungen bei derselben Temperatur vorgenommen waren, so giebt das Gewicht der Flüssigkeit dividirt durch das Gewicht des gleichen Volumen Wasser das spec. Gewicht jener Flüssigkeit. Meist werden jedoch die Füllungen bei verschiedener Temperatur vorgenommen und da man die Bestimmung des Gewichtes vom Wasser ein für allemal vornehmen kann, so ist es am Gerathensten, aus dieser Untersuchung das Gewicht des Wassers zu berechnen, welches bei 0° das Picnometer füllt und bei allen Bestimmungen dann das Gewicht der untersuchten Flüssigkeit auf 0° zu reduciren. Diese Reduction geschieht auf dieselbe Weise, wie es zur Correction der Bestimmungen mit dem Aräometer beschrieben ist (vergl. vorigen Paragraphen); das Gewicht der Flüssigkeit bei 0° dividirt durch das Gewicht des gleichen Volumen Wasser bei 0° giebt dann das gesuchte spec. Gewicht. Es ist selbstverständlich, dass mit dem Picnometer auch die spec. Gewichte von festen Körpern oder von Gemengen z. B. Flüssigkeiten, welche feine Theilchen suspendirt enthalten (Harne mit Sedimenten, Milch, Blut u. s. w.) ermittelt werden können.

Die hydrostatische Wage und das NICHOLSON'sche Aräometer geben zwar für klare Flüssigkeiten genaue Resultate; doch ist ihr Gebrauch meist umständlich. Für trübe Flüssigkeiten, wie Blut, Milch, Eiter sind weder Aräometer noch die oben genannten Instrumente anwendbar zur Bestimmung des spec. Gewichts dieser Flüssigkeiten im Ganzen.

3. Optische Untersuchungen.

Spectraluntersuchungen.

Der Spectralapparat.

15. Die Untersuchungen von KIRCHHOFF und BUNSEN über die characteristischen discontinuirlichen Spectra glühender Dämpfe der Alkalien und alkalischen Erdmetalle, die grossartigen Resultate, zu welchen die Vergleichung dieser Spectra mit den FRAUENHOFER-schen Linien des Sonnenspectrum geführt hat, sowie die Auffindung mehrerer bis dahin unbekannt gebliebener Alkalimetalle durch das Licht, welches ihr glühender Dampf aussendet, haben das Interesse der Physiker und Chemiker in so hohem Grade in Anspruch genommen, dass man fast auf allen Gebieten der chemischen Forschung mit diesem neuen schnell bewährten Hülfsmittel neue Thatsachen zu ermitteln trachtet.

Die zu diesen Untersuchungen dienenden Apparate haben schnell mannigfache Vervollkommung erhalten. Fig. 1. stellt einen grösseren Spectralapparat, wie er jetzt vielfach benutzt wird, dar.

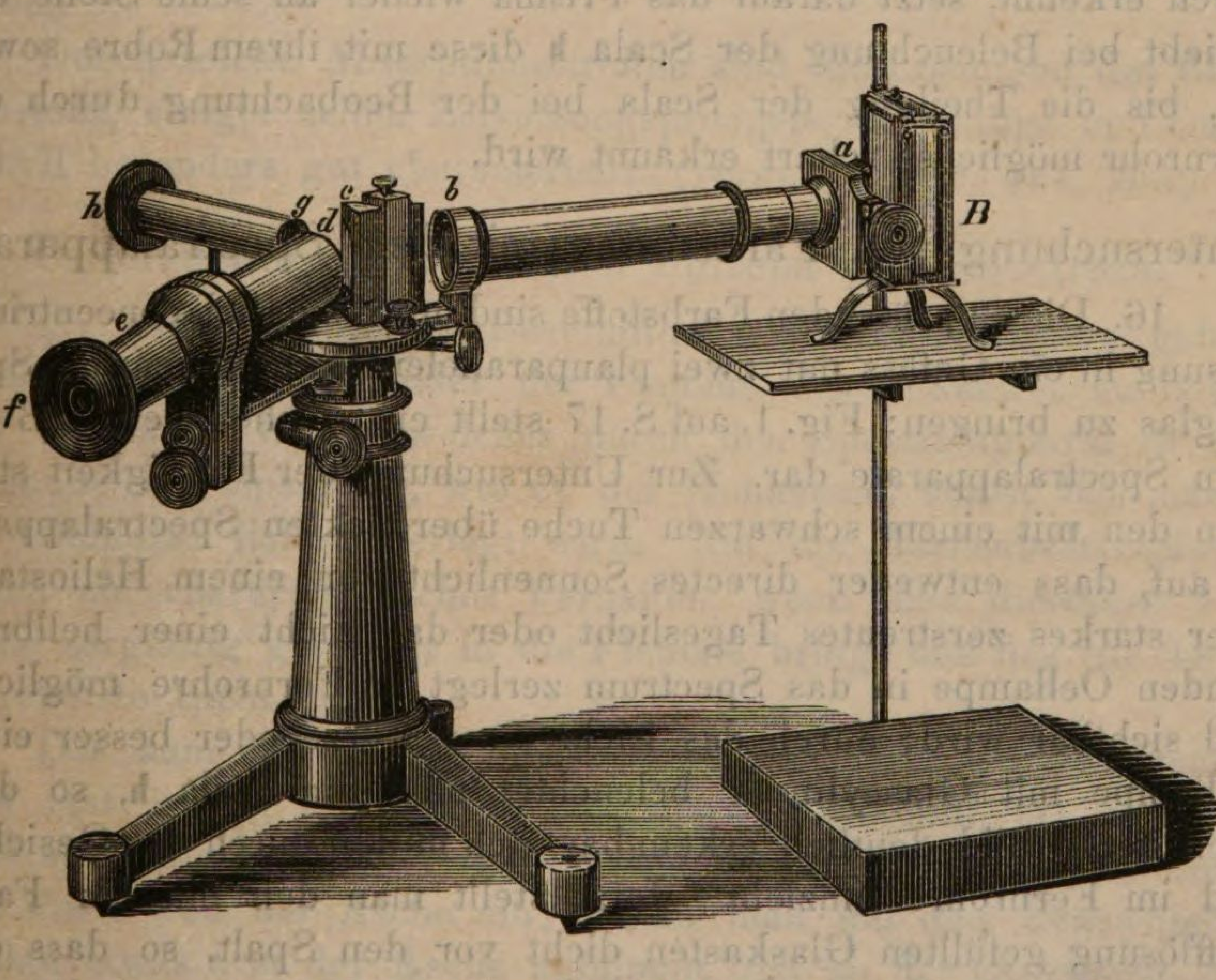


Fig. 1.

Er besteht im Wesentlichen aus 4 Theilen: 1) einem durch eine eine Schraube weiter oder enger stellbaren Spalt a, angebracht

an einem Ende des Tubus, dessen anderes Ende **b** den Collimator, eine achromatische Linse, in deren Brennpunct sich der Spalt befinden soll, trägt; 2) das durch den Spalt eintretende Licht wird durch den Collimator parallel gemacht und auf das Prisma **c** geworfen; 3) in diesem Prisma gebrochen und in das Spectrum aufgelöst treten die Lichtstrahlen in das astronomische Fernrohr **de** ein, welches gewöhnlich 6—8malige Vergrösserung hat, und gelangen von da bei **f** zum Auge des Beobachters. 4) am Kopfe des Rohres **gh** bei **h** befindet sich eine feine durch eine Lampe zu beleuchtende photographirte Scala auf Glas. Ist diese beleuchtet, so stellt ihr Bild von der dem Fernrohre zugekehrten Fläche des Prisma **c** als Spiegel reflectirt sich dem Auge des Beobachters bei **f** dar und zwar horizontal das Gesichtsfeld im Fernrohre theilend.

Um den Apparat richtig einzustellen, entfernt man zunächst das Prisma **c** und sieht in der Richtung von **b** nach **a** durch das erste Rohr bei mässig geöffnetem Spalte; man zieht nun das Rohr mit dem Spalte soweit aus, bis die Ränder des letzteren ganz scharf begränzt erscheinen. Dann stellt man das Fernrohr **de** so ein, dass man sehr weit entfernte Gegenstände recht deutlich dadurch erkennt, setzt darauf das Prisma wieder an seine Stelle und schiebt bei Beleuchtung der Scala **h** diese mit ihrem Rohre soweit ein, bis die Theilung der Scala bei der Beobachtung durch das Fernrohr möglichst scharf erkannt wird.

Untersuchung von Farbstoffen mit dem Spectralapparate.

16. Die zu prüfenden Farbstoffe sind in wo möglich concentrirter Lösung in ein Gefäss mit zwei planparallelen Wandungen aus Spiegelglas zu bringen; Fig. 1. auf S. 17 stellt ein solches Gefäss B vor dem Spectralapparate dar. Zur Untersuchung der Flüssigkeit stellt man den mit einem schwarzen Tuche überdeckten Spectralapparat so auf, dass entweder directes Sonnenlicht von einem Heliostaten oder starkes zerstreutes Tageslicht oder das Licht einer hellbrennenden Oellampe in das Spectrum zerlegt im Fernrohre möglichst hell sichtbar wird; durch das Licht einer Kerze oder besser einer Oellampe mit Glascylinder beleuchtet man die Scala **h**, so dass auch deren Bild deutlich erkennbar sich mitten durch das Gesichtsfeld im Fernrohre hinzieht. Jetzt stellt man den mit der Farbstofflösung gefüllten Glaskasten dicht vor den Spalt, so dass das Licht senkrecht durch die Glasplatten dieses Gefässes und die enthaltene Flüssigkeitsschicht hindurchgeht, ehe es in den Spalt eintritt. Beobachtet man dann das Spectrum durch das Fernrohr, so

wird ein grösserer oder geringerer Theil desselben fehlen und es ist mittelst der Scala leicht zu bestimmen, welche Theile desselben durch die Lösung abgehalten werden. Verdünnt man darauf die Farbstofflösung mit Wasser oder einem andern farblosen Lösungsmittel, so werden bei wiederholter Untersuchung neue Partien des Spectrum sichtbar werden und bei weiter fortgesetzter Verdünnung wird allmählich das ganze Spectrum sich entfalten. Es zeigt sich nun hierbei, dass nur einige Farbstoffe bei weiterer Verdünnung ihrer Lösungen das Spectrum allmählich allseitig oder einseitig weiter und weiter sich entwickeln lassen, während eine grosse Anzahl von Farbstoffen und gerade diejenigen, welche die lebhaftesten Farben zeigen, bei der Verdünnung ein discontinuirliches Spectrum erscheinen lassen, indem sie für bestimmte Stücke des Spectrum sehr kräftige und für nahe dabeiliegende Spectralabschnitte sehr schwache absorbirende Kraft besitzen. Bei gewissen Verdünnungen erscheinen dann ein oder mehrere schmale oder breitere Absorptionsstreifen, auch Spectralbänder genannt, deren Lage und Ausdehnung durch die Scala am Einfachsten bestimmt und mit den FRAUENHOFER'schen Linien des Sonnenspectrums verglichen werden können.

Durch solche Absorptionsstreifen sind die Lösungen des Blutfarbstoffs, einiger seiner Zersetzungsproducte, des Indigo und Chlorophyll besonders gut characterisirt. (vergl. §§. 118. 127. 154.)

Untersuchung der Aschen mittelst des Spectrum.

17. Alle organischen Bestandtheile des Thierkörpers geben in der Spiritusflamme oder der Flamme des BUNSEN'schen Brenners verbrannt Licht, welches durch den Spectralapparat in ein continuirliches Spectrum, wie es der Kohlenstoff selbst bei mässiger Glühhitze liefert, zerlegt wird. Nur die Aschenbestandtheile zeigen ein characteristisches Verhalten, wenn man dieselben von Kohle sorgfältig gereinigt in die Flamme bringt und das von ihnen ausgehende Licht prüft.

Das zum Oehr umgebogene Ende eines feinen Platindrahtes wird erst in der Flamme des Brenners ausgeglüht, bis es keine leuchtende Flamme mehr ausgiebt, dann schmilzt man in das Oehr eine Perle von der Asche ein, indem man mit dem befeuchteten Drahte etwas von der Asche aufnimmt und an der Oberfläche der Flamme trocknet und etwas sintern lässt. Man stellt nun, wie es Fig. 2. zeigt, vor dem Spalte **a** des Spectralapparates etwa 5 bis 10 Cm. davon entfernt einen BUNSEN'schen Gasbrenner **kk** mit

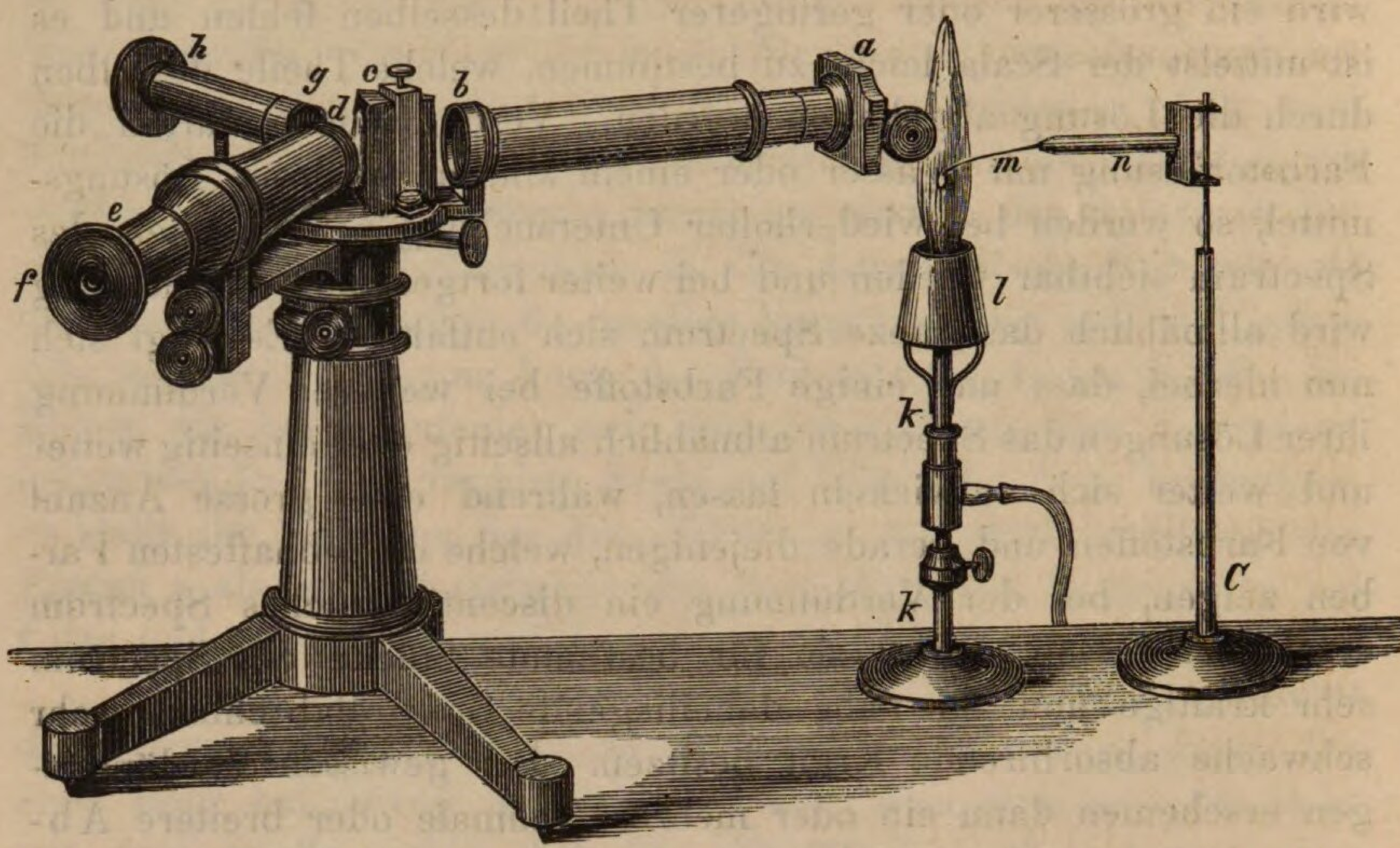


Fig. 2.

nicht leuchtender Flamme und mit Schornstein versehen so auf, dass 1) die obere Grenze des Schornsteins etwa 2 bis 3 Cm. tiefer als das untere Ende des Spaltes steht und 2) bei verschlossenen Luftlöchern des Brenners (also hellem Leuchten seiner Flamme) ein möglichst strahlendes Spectrum im Fernrohre sichtbar ist. Man öffnet wieder die Luftlöcher am Brenner, nachdem man die richtige Stellung desselben ausfindig gemacht hat, beleuchtet die Scala in **h** am Spectralapparate und bringt nun die Aschenprobe am Platindrahte **m**, welche durch ein Glasröhrchen **n** am Stative C befestigt ist, in die Flamme, während man durch das Fernrohr beobachtet. Es wird in allen Fällen ein discontinuirliches Spectrum erscheinen, welches stets mehr oder weniger stark leuchtend die gelbe Natriumlinie enthält. Fast in allen Fällen wird sich daneben auch die rothe Kaliumlinie zeigen. Man bestimmt nun die Lage der vorhandenen Linien nach der Scala und findet dann die Lage dieser Linien im Sonnenspectrum, wenn man Sonnenlicht an Stelle des Brennerlichtes in den Apparat eintreten lässt und die Lage der FRAUENHOFER'schen Linien an der Scala des Apparates abliest. Statt dessen kann man reines Chlorkalium, Chlorcalcium u. s. w. jedes für sich am reinen Platindrahte in die Flamme des Brenners bringen, die Lage der erscheinenden Linien auf der Scala notiren und damit die Ergebnisse der Aschenprüfung vergleichen. Die Tafel I. giebt die Lage der Linien für die

Metalle Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, im Vergleiche mit den FRAUENHOFER'schen Linien des Sonnenspectrum.

Die von Cäsium, Rubidium, Thallium, Barium, Strontium ausgestrahlten Spectra haben für physiologische und pathologische Untersuchungen noch keine Bedeutung. Man findet dieselben in FRESENIUS Anleitung zur qualitativen Analyse 11. Aufl. auf der beigegebenen Farbendrucktafel mit einziger Ausnahme des Thallium, welches an einer grünen Linie zwischen den FRAUENHOFER'schen Linien D und E, ziemlich nahe vor E erkannt wird.

An grösseren Spectralapparaten befindet sich vor der obern Hälfte des Spaltes ein dieselbe deckendes kleines Prisma, welches gleichzeitige Beobachtung einer zweiten, seitlich gestellten Flamme oder des Sonnenlichtes gestattet, indem deren Strahlen durch das Prisma gebrochen in den Spalt eintreten und im übrigen denselben Weg verfolgen als die der erstern Flamme: Es erscheint dann das Spectrum der einen Flamme über, das der andern unter der Scala.

Untersuchung der Circumpolarisation.

18. Während kein einziger in einer Flüssigkeit gelöster oder selbst flüssiger unorganischer Körper Circumpolarisation zeigt und unter den organischen Stoffen von einfacherer Zusammensetzung nur sehr wenige (z. B. Baldriansäure, Amylalkohol) diese Eigenschaft in geringem Grade besitzen, findet man unter den organischen Stoffen von hohem Moleculargewichte, welche theils die thierischen Gewebe constituiren, theils die hauptsächlichsten Bestandtheile der thierischen Säfte bilden, eine sehr grosse Anzahl circumpolarisirender Körper (Zuckerarten, Leim, Eiweissstoffe etc.). Hat man somit einerseits durch die Beobachtung der Circumpolarisation ein schnell anwendbares Mittel, um über die Anwesenheit oder das Fehlen gewisser Gruppen von Stoffen in den zu prüfenden Flüssigkeiten Aufschluss zu erhalten, so ergiebt ferner die Bestimmung der spec. Drehung eines Körpers unter dem Einflusse gewisser Agentien auf diesen Körper eins der sichersten und feinsten Hülfsmittel zur Unterscheidung chemischer Stoffe von einander sowie zur Beurtheilung der Veränderungen, welche diese Körper unter der Einwirkung gewisser Processe erfahren. Endlich dient die Bestimmung der Circumpolarisation zur schnellen Feststellung des Gehaltes einer Flüssigkeit an dem einen oder andern Körper, als Harnzucker, Albumin. Die Beobachtung der Circumpolarisation erfordert kaum eine Minute Zeit und bedingt bei einiger Vorsicht keinen Verlust der zu prüfenden Flüssigkeit.

Ein Haupterforderniss für diese Untersuchung ist, dass die

Lösungen klar, durchsichtig und möglichst farblos sind; gelbe Färbung thut keinen erheblichen Eintrag an Genauigkeit wohl aber rothe oder braune Färbung. Die einzelnen zur Entfärbung und Klärung anwendbaren Agentien werden bei den einzelnen Untersuchungen auf Harnzucker, Gallensäuren, Albumin angegeben werden.

Mit der zu prüfenden Lösung füllt man die Untersuchungsröhre, deren Länge man nach der Klarheit und Tiefe der Färbung der Flüssigkeit auswählt. Da die Bestimmung um so genauer ausfällt, je länger die vom Lichte durchwanderte Flüssigkeitsschicht ist, wählt man eine Röhre von möglichster Länge, nach deren Füllung aber beleuchtete Gegenstände beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeitsschicht in der Röhre scharf unterschieden werden können. Röhren von 1, 2 und $^1/_2$ Decimeter Länge des in der Röhre eingeschlossenen Raumes sind die gewöhnlich zu diesen Untersuchungen benutzten und zweckmässigsten. Fig. 3.

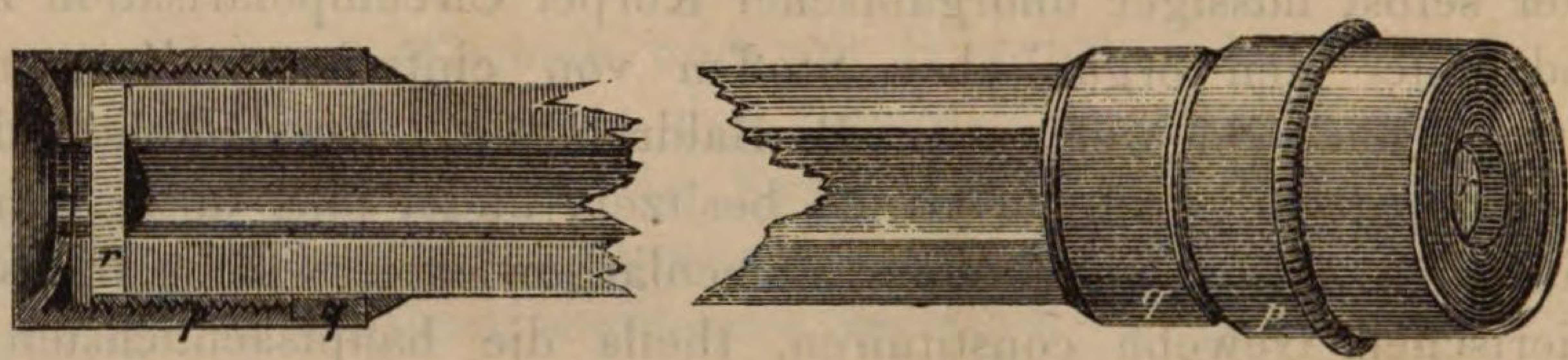


Fig. 3.

stellt ein solches Rohr zum Theil im Durchschnitte dar. Die Kappen aus Metall, welche auf die Enden der Röhre aufgeschraubt sind, haben eine etwa 5 mm. weite runde Durchbohrung und drücken durch einen eingelegten Kautschukring eine runde Glasplatte gegen den gerade abgeschliffenen Rand der Röhre; sie dürfen nicht zu fest aufgeschraubt werden.

Als Lichtquelle für diese Beobachtungen dient am Besten eine mit Rüböl oder Steinöl gespeiste Lampe mit circulärem Dochte und in der Flamme eingeengtem Glascylinder. Um nach allen übrigen Seiten als der dem Circumpolarisationsapparate zugekehrten das Licht abzuhalten, umgiebt man die Flamme und Glascylinder noch mit einem aussen geschwärzten Thoncylinder, welcher nur durch einen runden seitlichen Ausschnitt Licht in den Polarisationsapparat sendet.

Circumpolarisationsapparate.

19. Von den verschiedenen Polarisationsapparaten sind für die physiologisch-chemischen Untersuchungen die zweckmässigsten der VENTZKE-SOLEIL'sche und der MITSCHERLICH'sche Apparat. Dieser letztere in der Construction sehr einfache besteht (Fig. 4.)

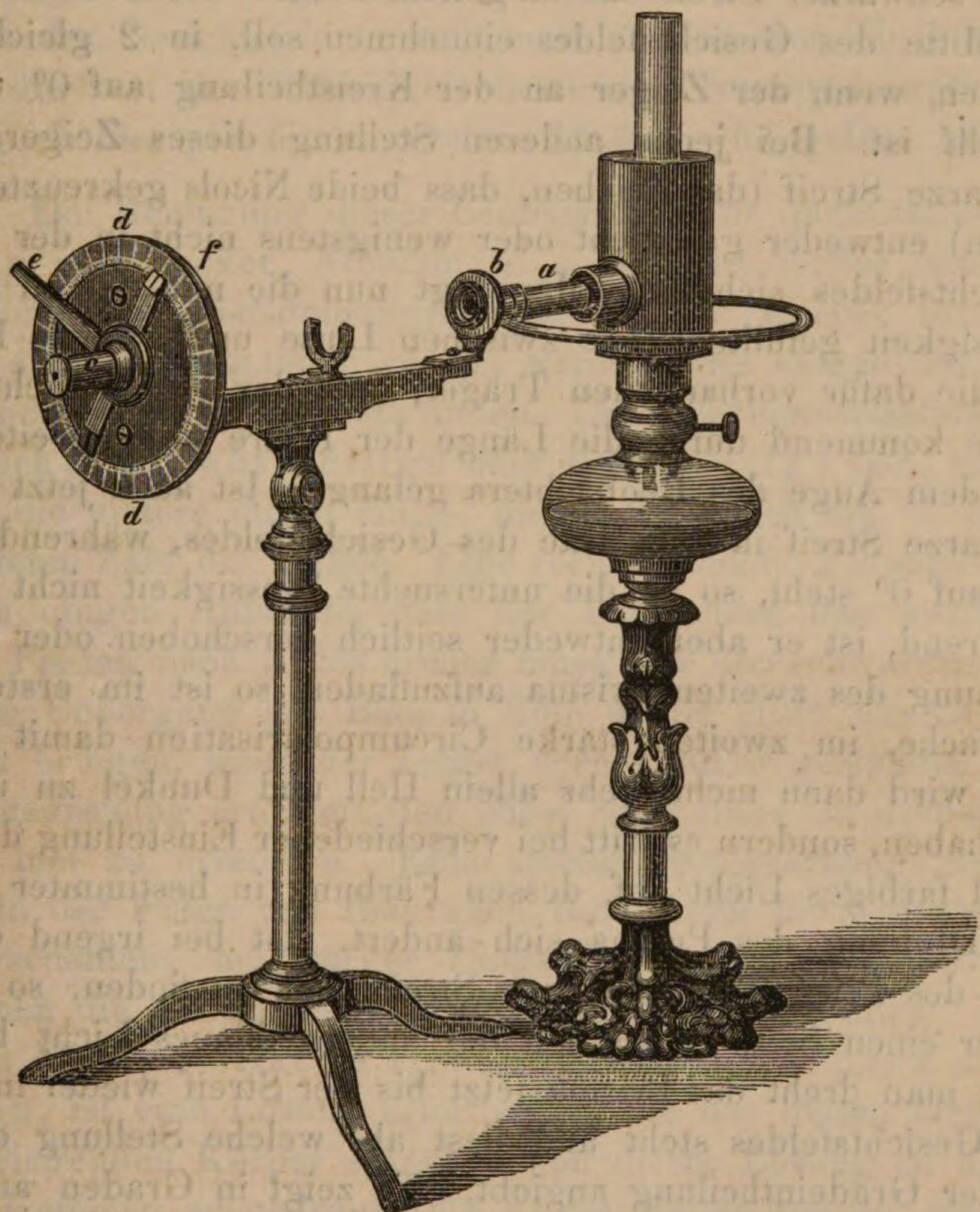


Fig. 4.

aus einem feststehenden NICOL'schen Prisma in **a**, einer planconvexen Glaslinse in **b** und einem drehbaren NICOL'schen Prisma **c**, Das erste Prisma polarisirt das Licht, mit dem zweiten untersucht man die Lage der Polarisationsebene des von der Linse kommenden Lichtes; das zweite Prisma befindet sich deswegen im Centrum eines in Grade getheilten Kreises **dd**, in welchem es mittelst einer Handhabe **e** wie die Axe in einem Rade gedreht werden kann. Ein am Prisma befestigter Zeiger **f**, wo möglich mit Nonius versehen, dient dazu, die Drehung des Prisma an der Kreistheilung beobachten zu lassen.

Zur Ausführung einer Beobachtung stellt man den Apparat mit dem Tubus, welcher das erste Prisma enthält, dicht an die Lampe, so dass das Licht durch das erste NICOL'sche Prisma, die Linse, das zweite Prisma und zum Auge des Beobachters an demselben gelangt. Ist der Apparat gut eingestellt, so wird ein verticaler schwarzer Streif das umgekehrte Bild der Flamme, welches die Mitte des Gesichtsfeldes einnehmen soll, in 2 gleiche Theile trennen, wenn der Zeiger an der Kreistheilung auf 0^0 oder 180^0 gestellt ist. Bei jeder anderen Stellung dieses Zeigers ist der schwarze Streif (das Zeichen, dass beide Nicols gekreuzte Stellung haben) entweder gar nicht oder wenigstens nicht in der Mitte des Gesichtsfeldes sichtbar. Man legt nun die mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllte Röhre zwischen Linse und zweites Prisma so auf die dafür vorhandenen Träger, dass das Lampenlicht von der Linse kommend durch die Länge der Röhre zum zweiten Prisma und dem Auge des Beobachters gelangt. Ist auch jetzt noch der schwarze Streif in der Mitte des Gesichtsfeldes, während der Zeiger auf 0^0 steht, so ist die untersuchte Flüssigkeit nicht circumpolarisirend, ist er aber entweder seitlich verschoben oder bei keiner Drehung des zweiten Prisma aufzufinden, so ist im ersteren Falle schwache, im zweiten starke Circumpolarisation damit erwiesen. Man wird dann nicht mehr allein Hell und Dunkel zu unterscheiden haben, sondern es tritt bei verschiedener Einstellung des zweiten Nicol farbiges Licht auf, dessen Färbung in bestimmter Folge mit der Drehung des Prisma sich ändert. Ist bei irgend einer Stellung des Prisma der schwarze Streif noch zu finden, so wird auf seiner einen Seite rothes, auf der andern blaues Licht bemerkbar sein; man dreht das Prisma jetzt bis der Streif wieder in der Mitte des Gesichtsfeldes steht und liest ab, welche Stellung der Zeiger an der Gradeintheilung angiebt. Er zeigt in Graden ausgedrückt die durch die Flüssigkeit bewirkte Drehung für gelbes Licht an.

Ist aber der schwarze Streif bei keiner Stellung des analysirenden Nicol mehr zu finden, oder ist er breit und undeutlich, so dreht man das Prisma, bis der Uebergang des farbigen Lichtes aus Blau in Roth gerade in die Mitte des Gesichtsfeldes zu stehen kommt; es ist dann gleichfalls durch den Zeiger angegeben, wie gross die Circumpolarisation ist für gelbes Licht.

Besitzt die untersuchte Flüssigkeit eine gelbe, rothe oder bräunliche Farbe, so wird der dunkle Streif sehr breit, weil das violette uud blaue Licht der beleuchtenden Flamme, welche an sich hinsichtlich der Intensität hinter dem gelben und rothem Lichte

derselben weit zurückstehn, dann kräftig von der Flüssigkeit absorbirt werden und nun an den Stellen kein Licht erscheinen, wo bei gleich stark circumpolarisirenden aber farblosen Flüssigkeiten violettes und blaues Licht aufgetreten wäre. In diesem Falle kann man die Bestimmung noch ziemlich genau machen, wenn man den an das rothe Licht angrenzenden Theil des dunklen Gebiets in die Mitte des Gesichtsfeldes stellt und nun an der Theilung des Kreises die von der Flüssigkeit bewirkte Circumpolarisation abliess. Auch hier gilt die angezeigte Drehung für gelbes Licht.

20. Die Benutzung dieser Beobachtung zur quantitativen Bestimmung von Zucker, Albumin u. s. w. wird weiter unten bei Abhandlung der Bestimmungsmethode dieser Körper für Harn Blut, u. s. w. aus einander gesetzt werden, hier mögen nur einige allgemeine Bemerkungen Platz finden. Die Circumpolarisation kann bekanntlich eine rechtsseitige oder linksseitige sein, man bezeichnet die erstere durch ein +, die zweite durch ein — vor der beobachteten Zahl der Grade. Eine rechtsdrehende Flüssigkeit bewirkt im obigen Apparate, dass der Beobachter das zweite NICOL'sche Prisma nach rechts drehen muss, um den schwarzen Streif oder den Uebergang aus Blau in Roth in die Mitte des Gesichtsfeldes zu bringen, wenn der Zeiger vorher auf 0^0 gestanden hatte; eine Linksdrehung erfordert den Nicol nach links zu drehen, um dasselbe hier zu erreichen. Eine starke Rechtsdrehung lässt die Farben in der Folge von Blau nach Roth beim Rechtsdrehen des Nicol erscheinen, bei starker Linksdrehung ist auch die Folge der Farben die gleiche beim Drehn des Nicol nach links.

Um die specifische Drehung eines Körpers zu bestimmen, ist eine Lösung erforderlich, die nur diesen einen circumpolarisirenden Körper enthält. Von dieser Lösung ist der Gehalt in Grammen ausgedrückt für 1 Ccm. Flüssigkeit zu ermitteln, ausserdem ist bei der Beobachtung die Temperatur, die Länge der Beobachtungsröhre zu bestimmen. Hat man nun von dieser Flüssigkeit nach den obigen Vorschriften die Drehung bestimmt, und sie $= \alpha$ gefunden, war ferner die Länge des Beobachtungsrohrs = l in Decimeter ausgedrückt, der Gehalt von 1 Ccm. Flüssigkeit an dem circumpolarisirenden Stoffe = p, so ist die spec. Drehung d. h. die Drehung, welche 1 grm. circumpolarisirender Substanz in 1 Ccm. Flüssigkeit gelöst bei 1 Decimeter Länge der Untersuchungsröhre für gelbes Licht bewirkt:

I. $$(\alpha)_j = \pm \frac{\alpha}{d\,l}$$

z. B. Von einer Flüssigkeit, welche 14,3 grm. Substanz in 100 Ccm. oder 0,143 grm. in 1 Ccm. Flüssigkeit enthält, sei eine 2 Decimeter lange Röhre gefüllt und man habe nach Einlegen derselben in den Polarisationsapparat den analysirenden Nicol 16⁰ nach rechts drehen müssen, um den Uebergang aus Blau in Roth in die Mitte des Gesichtsfeldes zubringen, so würde $\frac{16}{0{,}143.\ 2}$ die spec. Drehung dieser Substanz für gelbes Licht, welche gewöhnlich durch das allgemeine Zeichen $(\alpha)_j$ ausgedrückt wird, sein.

Bei derartigen Untersuchungen ist es zweckmässig, von der zu untersuchenden Substanz eine möglichst concentrirte Lösung anzufertigen, mit derselben ein möglichst langes Beobachtungsrohr zu füllen, die Circumpolarisation zu bestimmen und dann das Rohr in eine Schale oder ein Becherglas zu entleeren, mit dem Lösungsmittel einige Male nachzuspülen, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdunsten und den festen Rückstand zu wägen. Hat man vorher durch Wägen 1, des trocknen leeren 2, des mit destillirtem Wasser gefüllten Rohrs das Volumen des Röhreninhaltes bestimmt, so giebt ein solches Rohr ein sehr genaues Maass für Flüssigkeiten zu derartigen Untersuchungen, und wenn v den Inhalt des Rohrs in Cubiccentimetern ausgedrückt p′ das Gewicht der darin enthaltenen circumpolarisirenden Substanz bezeichnet, so würde unter Benutzung der obigen Formel I die spec. Drehung

$$\text{II.} \qquad (\alpha)_j = \pm \frac{v\alpha}{p'l}$$

sein.

Die in den Lehrbüchern angegebenen Formeln beziehn sich meist auf die Biot'sche Formel, welche unbequemer ist, da sie Bestimmung des spec. Gewichts der Flüssigkeit fordert, im Uebrigen jedoch mit obiger identisch ist.

Es ergiebt sich nun aus dieser Formel, dass, wenn man von einer circumpolarisirenden Substanz, die für alle Lösungsconcentrationen gleiche spec. Drehung besitzt (und andere kommen hier nicht im Betracht), bereits die spec. Drehung kennt, der Gehalt einer Flüssigkeit an dieser Substanz ohne Weiteres ermittelt wird durch die Beobachtung der Circumpolarisation, wenn man die Länge des Beobachtungsrohrs kennt und ausserdem sich überzeugt hat, dass nicht mehre circumpolarisirenden Körper in der Lösung sich befinden. Ist α die beobachtete Drehung so ist $p = \frac{\alpha}{(\alpha)\, l}$ das Gewicht des die Drehung bewirkenden Stoffes in Grammen für 1 Ccm. Lösung.

Broch'sche Methode zur Bestimmung der spec. Drehung.

Um die spec. Drehung einer Substanz mögichst genau zu bestimmen, lässt man von einem Heliostaten Sonnenlicht horizontal durch einen feinen Spalt mit stellbaren Schneiden in ein dunkles Zimmer werfen, macht das durchgelassene Licht durch eine achromatische Linse, in deren Brennpunct der Spalt steht, parallel, stellt hinter die Linse den polarisirenden Nicol, lässt dann die Beobachtungsröhre mit der zu bestimmenden Flüssigkeit und auf diese den in der Kreistheilung drehbaren Nicol folgen. Das aus letzteren austretende Licht zerlegt man durch ein Prisma und beobachtet das von demselben ausgehende Spectrum durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz. Man stellt den verticalen Faden des Fadenkreuzes auf eine Frauenhofer'sche Linie ein, dreht dann den analysirenden Nicol, bis der schwarze Streif mit der Frauenhofer'schen Linie und dem Faden zusammen fällt

und liest nun an der Kreistheilung des Nicol die Drehung der Substanz für die eingestellte Frauenhofer'sche Linie ab.

Die Berechnung ist dann dieselbe, welche oben für die Ermittelung der spec. Drehung durch den Mitscherlich'schen Apparat angegeben ist.

Das Soleil-Ventzke'sche Saccharimeter.

21. Das Soleil'sche Saccharimeter ist weit complicirter als der oben beschriebene Apparat von Mitscherlich, gestattet aber auch bei Weitem genauere Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit an einem circumpolarisirenden Körper, besonders wenn dasselbe nach der verbesserten Construction von Ventzke angefertigt ist. Es lässt sich dies Instrument auch zur Bestimmung der spec. Drehung sehr wohl benutzen aber nur für schwache Drehungen ist es bei seiner gewöhnlichen Construction brauchbar.

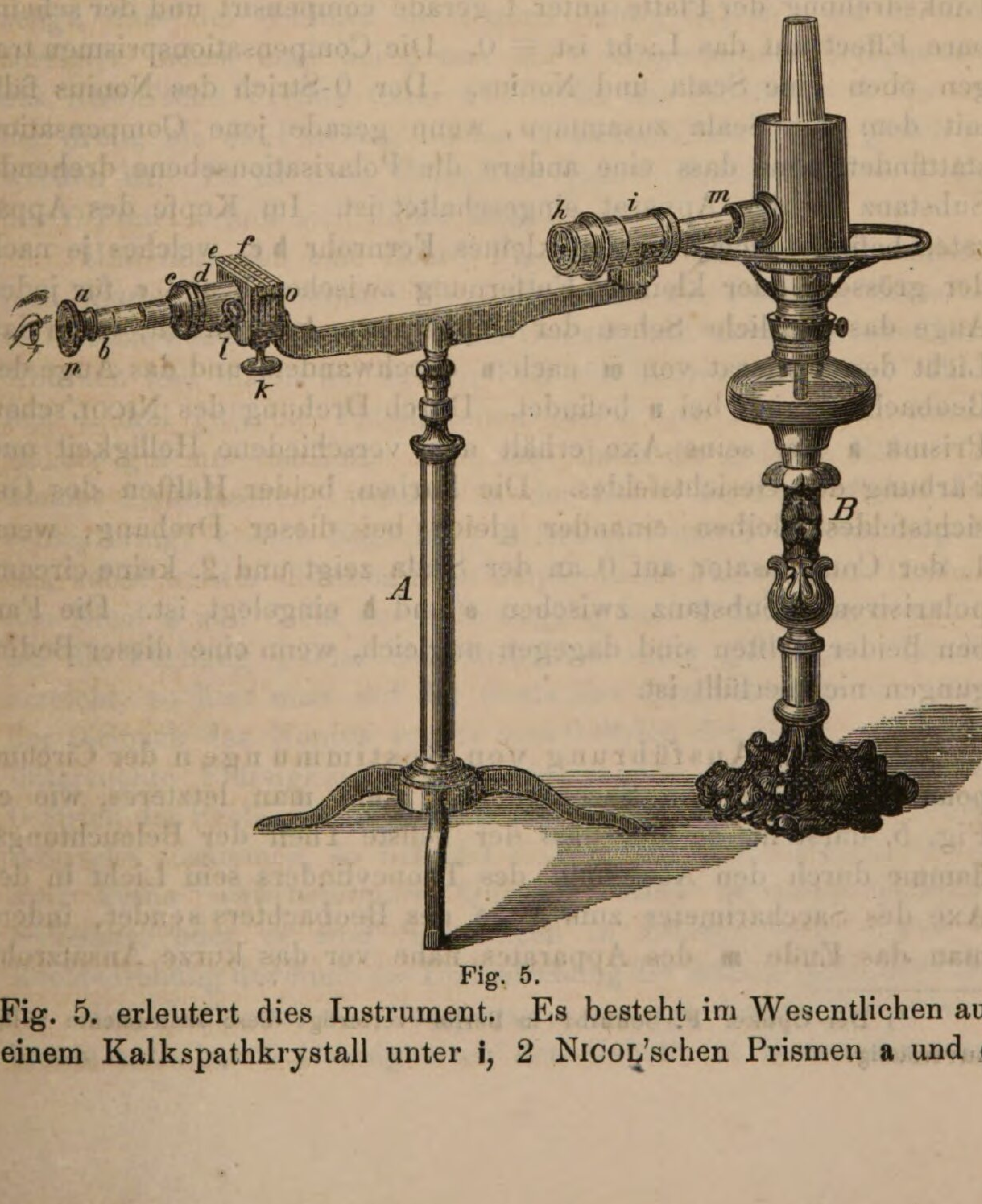


Fig. 5.

Fig. 5. erleutert dies Instrument. Es besteht im Wesentlichen aus einem Kalkspathkrystall unter **i**, 2 Nicol'schen Prismen **a** und **d**,

das Prisma **a** ist um die Sehaxe des Apparates drehbar, das andere **d** ist als feststehend anzusehen. Ausserdem befinden sich im Instrumente Quarzplatten, alle senkrecht zur optischen Axe des Quarzkrystalls geschnitten und zwar der SOLEIL'sche Biquarz bei **h**, dessen eine Hälfte die Polarisationsebene ebensoweit nach rechts als die andere nach links dreht. Bei **f** befindet sich eine das ganze Gesichtsfeld deckende Platte aus linksdrehendem Quarze, bei **e**, zwischen **f** und **d**, liegen 2 seitlich horizontal verschiebbare aber vertical stehende Compensationsprismen aus rechtsdrehendem Quarze, welche durch Zahnstangen und ein Zahnrad mit Griff **k** so verschoben werden können, dass das den Apparat durchwandernde polarisirte Licht eine dickere oder dünnere Schicht von rechtsdrehendem Quarze passirt.*)

Bei einer bestimmten Stellung der Compensatoren wird die Linksdrehnng der Platte unter f gerade compensirt und der scheinbare Effect auf das Licht ist = 0. Die Compensationsprismen tragen oben eine Scala und Nonius. Der 0-Strich des Nonius fällt mit dem der Scala zusammen, wenn gerade jene Compensation stattfindet, ohne dass eine andere die Polarisationsebene drehende Substanz in den Apparat eingeschaltet ist. Im Kopfe des Apparates befindet sich noch ein kleines Fernrohr **b c**, welches je nach der grössern oder kleinern Entfernung zwischen **b** und **c** für jedes Auge das deutliche Sehen der Doppelplatte **h** vermittelt, wenn das Licht den Apparat von **m** nach **n** dnrchwandert und das Auge des Beobachters sich bei **n** befindet. Durch Drehung des NICOL'schen Prisma **a** um seine Axe erhält man verschiedene Helligkeit und Färbung des Gesichtsfeldes. Die Farben beider Hälften des Gesichtsfeldes bleiben einander gleich bei dieser Drehung, wenn 1. der Compensator auf 0 an der Scala zeigt und 2. keine circumpolarisirende Substanz zwischen **o** und **h** eingelegt ist. Die Farben beider Hälften sind dagegen ungleich, wenn eine dieser Bedingungen nicht erfüllt ist.

22. Zur Ausführung von Bestimmungen der Circumpolarisation mit dem Saccharimeter stellt man letzteres, wie es Fig. 5. darstellt, so auf, dass der hellste Theil der Beleuchtungsflamme durch den Ausschnitt des Thoncylinders sein Licht in der Axe des Saccharimeter zum Auge des Beobachters sendet, indem man das Ende **m** des Apparates nahe vor das kurze Ansatzrohr

*) Der Optiker F. SCHMIDT in Berlin verfertigt diese Instrumente völlig zuverlässig.

des Thoncylinders bringt. Man dreht dann, während man durch den Apparat sieht, das NICOL'sche Prisma **a** (nach richtiger Einstellung des Fernrohrs bis zum deutlichen Erscheinen der verticalen Linie der Doppelplatte) und sucht eine helle Farbe aus, welche die grösste Empfindlichkeit zeigt, d. h. deren geringste Aenderung durch das Auge wahrgenommen wird, ein helles Rosenroth wird diesem Zwecke meist am Besten entsprechen. Ist diese Farbe eingestellt, so dreht man durch Bewegung des Griffes **k** den Compensator hin und her, bis die Färbung beider Hälften des Gesichtsfeldes vollkommen gleich zu sein scheint. Dann beobachtet man, ob der 0-Strich der Scala mit dem 0-Strich des Nonius genau zusammenfällt, wiederholt diese Prüfung einige Male und überzeugt sich auf diese Weise, ob der 0-Punct der Scala richtig ist. Ist man auf Grund mehrerer derartiger Proben überzeugt, dass der 0-Punct nicht ganz richtig ist, so wird derselbe corrigirt, indem man bei genau auf 0 eingestelltem Compensator das NICOL'sche Prisma unter **d** mittelst des Schlüssels **l** hin und her dreht, bis die Färbung beider Gesichtshälften genau gleich geworden ist. Es ist diese Correction jedoch äusserst selten nöthig, der 0-Punct erhält sich Jahre lang constant.

Man füllt nun eine Röhre Fig. 3. Seite 22. mit der vollkommen klaren zu prüfenden Flüssigkeit. Ist die Färbung derselben nicht allzu dunkel, so thut sie der Genauigkeit keinen wesentlichen Abbruch und macht auf keinen Fall eine Correction nöthig. Ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeiten lassen sich oft noch in kurzen Röhren gut untersuchen. Man fügt dann die gefüllte Röhre (ein kleines Luftbläschen, welches in der Röhre zurückgeblieben sein sollte, bringt keinen Nachtheil) zwischen **f** und **h** in den Apparat ein, sucht wieder die möglichst empfindliche Farbe durch Drehung des Nicol **a** und dreht durch Bewegung von **k** die Compensatoren bis die Färbung beider Gesichtshälften völlig gleich ist. Ist dies erreicht, so liest man auf der Scala des Compensators ab. Steht der 0-Strich des Nonius rechts vom 0-Strich der Scala, so ist die untersuchte Flüssigkeit eine rechtsdrehende, steht er links vom 0-Strich der Scala, so ist sie eine linksdrehende, fallen endlich beide 0-Striche zusammen, so befindet sich in der untersuchten Flüssigkeit keine wahrnehmbare Quantität einer circumpolarisirenden Substanz, oder es sind Substanzen in Lösung, von denen die Rechtsdrehung der einen die Linksdrehung der andern gerade aufhebt.

Die Scala auf den Compensatoren zeigt für Zucker oder Albumin enthaltende Ftüssigkeiten den Gehalt (in Grammen ausge-

drückt für 100 Ccm. Flüssigkeit) an, wenn diese Flüssigkeiten nur einen dieser Körper enthalten und eine 1 Decimeter lange Röhre damit gefüllt im Apparate untersucht wird. Man liest also nachdem man nach obiger Vorschrift die Farben beider Gesichtshälften gleich gemacht hat, ab, um wie viele Theile der Scala und des Nonius der 0-Strich des Nonius nach rechts (Zucker) oder nach links (Albumin) gerückt war, und dividirt diese Angabe durch die Länge der Röhre in Decimetern ausgedrückt, um ohne Weiteres den Zucker oder Eiweissgehalt der Flüssigkeit zu kennen.

Es erfordert nur kurze Uebung, um die Einstellung der Farben beider Seiten des Gesichtsfeldes genau auszuführen, wenn das Auge des Beobachters überhaupt hinlängliche Empfindlichkeit für Farbenunterschiede besitzt. Man wiederholt die Bestimmung der Drehung einer Flüssigkeit mehrmals, indem man den Compensator wieder auf 0 stellt und während des Hindurchsehens unter Balanciren der Farben beider Gesichtshälften durch Hin- und Herschieben des Compensator genaue Gleichheit der Farbe wiederherstellt und auf der Scala abliest.

Die spec. Drehung anderer Substanzen, als Zucker und Albumin, mittelst des beschriebenen Saccharimeters findet man durch die Formel

$$(\alpha)_j = \pm 56^0 . \frac{\alpha}{pl}$$

worin α die an der Scala abgelesene Drehung, p das Gewicht der circumpolarisirenden Substanz in Grammen in 100 Ccm. Flüssigkeit und l die Länge der untersuchten circumpolarisirenden Flüssigkeitsschicht darstellt ($+ 56^0$ ist die spec. Drehung des Traubenzuckers, — 56^0 ungefähr die des Albumin).

Aus dieser Formel ergiebt sich dann weiter die Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit an andern circumpolarisirenden Stoffen als Zucker und Albumin wenn von diesen Stoffen nur einer in der Lösung sich befindet und seine spec. Drehung für gelbes Licht bekannt ist. $p = 56 . \frac{\alpha}{(\alpha)_j\, l}$ giebt den Gehalt für 100 Ccm. Flüssigkeit an.

Es ist endlich einleuchtend, dass man auch bei Gegenwart von bekannten Gewichten circumpolarisirender Stoffe von bekannter spec. Drehung die spec. Drehung eines andern gleichzeitig darin vorhandenen Stoffes ermitteln kann, wenn sein Gewicht in einem bestimmten Volumen Flüssigkeit bekannt ist.

Untersuchung der Fluorescenz.

23. Fluorescenz findet sich bezüglich der in höheren Thieren vorkommenden Substanzen in auffallenderem Grade nur selten. Stark fluorescirt die Lösung der Gallensäure in concentrirter Schwefelsäure; Albuminlösungen, Harn u. s. w. zeigen schwache Fluorescenz.

Um eine Flüssigkeit auf Fluorescenz zu prüfen, lässt man

Sonnenlicht, durch eine Linse concentrirt, in die Flüssigkeit in der Weise einfallen, dass die Spitze des gebildeten Lichtkegels sich in der Flüssigkeit befindet. Erkennt man den Lichtkegel in der einen oder andern Farbe leuchtend und bleibt dieses Leuchten unverändert, wenn man den Kegel durch ein NICOL'sches Prisma betrachtet und dies Prisma vor dem Auge um seine Längsaxe herumdreht, so ist die Flüssigkeit fluorescirend. Wird dagegen der leuchtende Kegel bei der Drehung des Nicol dunkler und bei weiterer Drehung wieder heller, so rührt die Zerstreuung des Lichtes nicht von Fluorescenz her, sondern von feinen in der Flüssigkeit suspendirten Theilchen.

II. ABTHEILUNG.

Die Reagentien.

24. Reinheit der Reagentien ist die erste Bedingung der chemischen Analyse. Im Allgemeinen hat man sich zu überzeugen, ob man nicht mit den Reagentien Stoffe in die zu untersuchende Flüssigkeiten bringen würde, die man darin gerade aufsuchen will, oder solche, die sich diesen ähnlich verhalten und schwer davon zu trennen sind. Allerdings erhält man jetzt den grössten Theil der Reagentien aus guten chemischen Fabriken oder Apotheken hinreichend rein, bei andern ist dies nicht der Fall und einige insbesondere gasförmige oder leicht zersetzliche hat man selbst beim Gebrauch darzustellen und zu reinigen. Hierüber die folgenden Bemerkungen.

Einfache Lösungsmittel.

25. Destillirtes Wasser soll farb-, geschmack- und geruchlos sein, beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und weder durch Schwefelammonium dunkel gefärbt noch durch Chlorbarium oder durch oxalsaures Ammoniak oder salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberchlorid einen Niederschlag oder Trübung geben.

Alkohol. Der gute käufliche Weingeist besitzt ein spec. Gewicht von 0,83 und enthält gegen 90 pCt. Alkohol, er ist, wenn er sich farblos erweist, weder sauer noch alkalisch reagirt, eine Probe davon ohne Rückstand zu hinterlassen in einer Glasschale auf dem Sandbade verdunstet und die letzten hierbei verdunstenden Portionen nicht sehr ausgeprägten Fuselölgeruch besitzen, zu fast allen Extractionen u. s. w. anwendbar.

So genannten absoluten Alkohol erhält man von 0,81 oder noch niedrigerem spec. Gew. käuflich; will man diesen noch besser von Wasser befreien, so lässt man ihn unter häufigem Umschütteln längere Zeit mit vorher scharf getrocknetem kohlensauren Kali in einer verschlossenen Flasche stehn, filtrirt dann in eine tubulirte Retorte, giesst ein Paar Unzen Quecksilber dazu, um das Stossen beim Sieden zu vermeiden, und destillirt bei guter Kühlung mit LIEBIG'schem Kühlrohre ab. Man erhält so 99 procentigen Alkohol.

Im absoluten Alkohol sind alle phosphorsauren, schwefelsauren Salze (ausser schwefelsaurem Lithion) mit anorganischen Basen unlöslich; auch kohlensaure fixe Alkalien lösen sich nicht darin. Chlorkalium und Chlornatrium lösen sich sehr schwer, Clorcalcium Chlormagnesium und Chlorammonium leicht, Chlorbarium gar nicht. Ebenso sind salpetersaurer Baryt und Ferrocyankalium darin unlöslich. Essigsaure, milchsaure, benzoësaure Salze lösen sich meist leicht in Alkohol, bernsteinsaure und oxalsaure dagegen meist gar nicht.

Aether ist wasserhaltig ziemlich rein im Handel. Er soll ohne Reaction auf blaues oder rothes Lakmus sein, auf einem Uhrglase bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand verdunsten (der sehr wasserhaltige Aether lässt zunächst unter Trübung wohl auch dabei Wasser zurück, welches dann auch bald verdunstet). Enthält der Aether viel schweres Weinöl, so lässt er beim langsamen Verdunsten einen harzigen Rückstand von eigenthümlichen Geruche zurück; solcher Aether ist durch Destillation im Wasserbade zu reinigen. Man destillirt Aether aus Kolben mit langem LIEBIG'schen Kühlrohre und Kühlung durch Eiswasser.

Der Aether mischt sich nicht in allen Verhältnissen mit Wasser, sondern erfordert von diesem 9 Gewichtstheile zur Lösung, er selbst löst Wasser auf. Wasserhaltiger Aether kann durch Schütteln mit Stücken von getrocknetem Chlorcalcium, Stehnlassen, Abfiltriren und Destilliren in wohlgetrockneten Apparaten leicht völlig wasserfrei erhalten werden. Er löst Quecksilberchlorid, auch etwas

Chlorammonium und essigsaures Ammoniak und wird besonders zur Lösung und Extraction der Fette, der festen Säuren und des Cholesterins angewendet.

Chloroform soll völlig klar von angenehmem nicht stechendem Geruche, ohne saure Reaction sein auch nach längerem Stehen in verschlossener Flasche und darf mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber geschüttelt keinen Niederschlag von Chlorsilber geben.

Säuren.

Schwefelsäure.

26. Die käufliche englische Schwefelsäure benutzt man, wenn sie frei von Geruch nach schwefliger Säure ist, ohne alle Reinigung zur Füllung der Trockenapparate (vergl. §. 7.), sowie auch zu manchen chemischen Proceduren, bei denen eine reine Säure nicht erforderlich ist. Die chemisch reine Schwefelsäure soll farblos und geruchlos sein; eine Probe derselben mit etwas Salzsäure im Reagirglase übergossen, darf an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten keine Trübung (Bleigehalt) zeigen; ebensowenig darf sie mit Eisenvitriollösung übergossen eine bräunliche Schicht an der Oberfläche der Säure bilden (Salpetersäure oder Untersalpetersäure) und wenn man die Säure sehr verdünnt mit einem Strome Schwefelwasserstoffgas behandelt soll kein anderer Niederschlag als weisse Trübung entstehen; auch soll keine Trübung entstehen, wenn man die Säure mit 4 bis 5 Theilen Weingeist verdünnt. Man benutzt gewöhnlich für Reactionen eine mit 8 Volumen Wasser verdünnte Säure und nimmt die Mischung in der Weise vor, dass man die Säure in dünnem Strahle unter Umrühren in das Wasser einträgt.

Chlorwasserstoff.

Reine Salzsäure soll farblos sein, nach Einleiten von Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben (oft ist Arsen darin enthalten), beim Abdampfen sich nicht gelb färben (Eisenchlorid) und keinen festen Rückstand beim völligen Verdunsten zurücklassen. Mit einer farblosen Lösung von Jodkalium und etwas Stärkekleister darf sie keine blaue Färbung geben (oxydirende Substanzen als Chlor, Eisenchlorid); es darf aber auch beim Zusammenbringen mit etwas Jodstärke durch die Salzsäure keine Entfärbung eintreten (reducirende Stoffe). Mit Chlorbarium giebt concentrirte Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, der in Wasser vollkommen löslich ist, bleibt nach dem Wasserzusatze eine Trübung, so ist eine Verunreinigung mit Schwefelsäure damit erwiesen.

Zu vielen nur nicht direct analytischen Zwecken ist die käufliche rohe Salzsäure, die alle jene Verunreinigungen enthalten kann, ohne Weiteres brauchbar.

Salpetersäure.

Die reine Salpetersäure ist völlig farblos, verflüchtigt sich beim Verdampfen ohne Rückstand und giebt mit Wasser verdünnt weder mit salpetersaurem Silberoxyd noch mit salpetersaurem Baryt einen in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Die concentrirte Säure entwickelt im Sonnenlichte rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, ist somit davor zu bewahren.

Königswasser

mischt man sobald man es braucht aus 4 Theilen reiner concentrirter Salzsäure und einen Theil reiner concentrirter Salpetersäure zusammen.

Essigsäure.

Die ganz concentrirte Essigsäure (Eisessig) ist um so besser, bei je höherer Temperatur sie krystallinisch erstarrt. Der käufliche sog. Eisessig enthält Wasser, ist aber zu den hier in Betracht kommenden Operationen brauchbar, wenn er auch schon bei 0° flüssig ist.

Reine Essigsäure soll beim Abdampfen ohne Rückstand sich verflüchtigen, farblos sein und nach Verdünnen mit Wasser weder mit salpetersaurem Silber noch mit Chlorbarium noch beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas einen Niederschlag geben.

Weinsäure

wird hauptsächlich zum Nachweis des Kalium und Trennung des Eisenoxydes von der Phosphorsäure benutzt. Man bewahrt sie fest auf, da die Lösung bald von Schimmelbildung trübe wird.

Alkalien.

27. Kali- und Natronlauge sind käuflich zu beziehen, oder durch Auflösen von festem Kali- und Natronhydrat darzustellen. Fast in allen Fällen ist es gleichgültig, ob man zu den Reactionen Kali- oder Natronlauge anwendet, zur Absorption der Kohlensäure dagegen benutzt man stets sehr concentrirte Kalilauge. Das käufliche Aetzkali oder Aetznatron enthält immer etwas Thonerde, Kieselsäure, Kohlensäure, oft auch Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Man prüft die Laugen durch Uebersättigen mit Salpetersäure und Zusatz von Chlorbariumlösung zu dem einen Theile und einer Lösung von molybdänsaurem Ammoniak in concentrirter Sal-

petersäure zum andern Theile. Entsteht sogleich oder nach kurzer Zeit in der ersteren Probe ein Niederschlag, so ist Schwefelsäure vorhanden. Ein nach einiger Zeit besonders nach Erwärmen in der zweiten Probe gebildeter gelber Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Phosphorsäure an. Löst man das käufliche, geschmolzene Kali- oder Natronhydrat in absolutem Alkohol, lässt gut absetzen, giesst dann die klare Flüssigkeit in eine Silberschale und verdunstet darin unter steigender Erhitzung und öfterem Zusatz von Wasser, erhitzt endlich bis zum Schmelzen, so erhält man ein bis auf etwas Thonerdebeimengung reines Präparat. Es ist jedoch diese Reinigung nur für einzelne Zwecke erforderlich.

Die Aetzalkalien müssen in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, da sie an der Luft begierig Kohlensäure anziehen. Bestreicht man die Glaspfropfen dieser Gefässe mit etwas Paraffin, so kitten sie sich nicht fest, was ohne dies bald geschieht, wenn die Flaschen einige Zeit ungeöffnet stehen.

Die innere Oberfläche der Glas- und Porcellangefässe wird durch die Laugen besonders in der Wärme erheblich angegriffen, die Laugen selbst dadurch in einiger Zeit trübe. Die meisten organischen Stoffe, Papier, Kork, Holz u. s. w. werden durch concentrirte Aetzlaugen schnell zerstört. Man dampft die freien Kali- oder Natron enthaltenden Flüssigkeiten in eisernen oder besser silbernen Gefässen ein.

Aetzammoniakflüssigkeit.

Käuflich leicht rein zu erhalten. Es soll dieselbe farblos sein, beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, durch frisch filtrirtes Kalkwasser nicht getrübt werden und beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas weder Niederschlag geben noch sich dunkler färben.

Aetzbarythydrat.

In schönen Krystallen leicht käuflich rein zu erhalten.

Aetzkalk.

Der Aetzkalk wird als Kalkmilch oder Kalkwasser benutzt. Zur Darstellung der Kalkmilch übergiesst man in einer Schale Stücke von frischgebranntem Kalke allmälig mit etwas Wasser und fährt langsam mit Wasserzusatz fort, bis unter lebhafter Erhitzung und Aufblähen der Kalk zum unfühlbaren Pulver zerfallen ist, dies Pulver versetzt man in einer Flasche mit soviel Wasser, dass nach dem Umschütteln ein dünner Brei entsteht und bewahrt diese Milch gut verschlossen auf. Filtrirt man von dieser Kalkmilch die Flüssigkeit ab, so erhält man das seltner benutzte Kalkwasser. Soll

das Kalkwasser frei von Alkali sein, so giesst man das erste und zweite Filtrat weg, wäscht den Kalk zum dritten Male mit Wasser und filtrirt.

Natronkalk darf mit Säuren übergossen nicht lebhaft brausen und beim Erhitzen nicht leicht schmelzen. Er wird als grobes Pulver verwendet und ist in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren, da er mit grosser Begierde Wasser und Kohlensäure aufnimmt.

Kohlensaures Natron.

28. Reines kohlensaures Natron erhält man durch Auswaschen von käuflichem doppelt kohlensauren Natron mit destillirtem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (so lange bis das Filtrat nach Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Chlorbarium noch durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird), Trocknen und Glühen des rückständigen Salzes in einer Platin-, Silber-, oder blanken Eisenschale. Mit Salpetersäure übersättigt darf seine Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak keine gelbe Farbe beim Erwärmen geben. Zur Prüfung auf Kieselsäure übersättigt man die Probe mit Salzsäure, dampft zur völligen Trockne ab, und löst den Rückstand in Wasser; der ganze Rückstand löst sich klar auf, wenn er frei von Kieselsäure ist.

Kohlensaures Ammoniak

soll beim Erhitzen sich leicht und ohne Rückstand verflüchtigen und in wässriger Lösung weder mit Schwefelwasserstoff eine Fällung noch nach Uebersättigen mit Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd oder Chlorbarium eine Fällung geben.

Kohlensaurer Kalk.

Am Besten weisser Marmor oder Kalkspath. In ihrer Lösung in Salpetersäure soll durch salpetersaures Silber kein Niederschlag entstehen.

Kohlensaures Baryt hinreichend rein im Handel; durch Auswaschen mit Wasser befreit man ihn von etwaigen Spuren kohlensaurer Alkalien.

Chlornatrium.

29. Farblose, durchsichtige Stücke von Steinsalz werden grob zerstossen, einige Male mit destillirtem Wasser gewaschen, dann in einer Flasche mit einer zur Lösung nicht völlig zureichenden Quantität destillirten Wassers unter öfterem Umschütteln mindestens 24 Stunden stehen gelassen, dann abfiltrirt. Die Lösung darf we-

der mit Platinchlorid noch mit oxalsaurem Ammoniak oder Chlorbarium einen Niederschlag geben.

Chlorammonium.

Der Salmiak soll auf Platinblech erhitzt sich ohne Rückstand verflüchtigen und in Wasser gelöst durch Schwefelammonium nicht gefällt werden.

Chlorcalcium

wird durch Lösen von reinem Kalkspath oder Marmor in reiner Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Glühen und Wiederlösen in Wasser gewonnen. Es soll mit Schwefelammonium weder Niederschlag noch Färbung geben.

Chlorbarium käuflich.

Eisenchlorid

käuflich, reagirt stets sauer, darf aber keine freie Säure enthalten, eine Probe der Lösung soll also mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzt einen beim Umschütteln nicht verschwindenden Niederschlag von Eisenoxydhydrat geben. Durch Zusatz von Ferridcyankaliumlösung darf kein blauer Niederschlag erzeugt werden.

Quecksilberchlorid käuflich, reagirt schwach sauer.

Platinchlorid.

Platinabfälle werden in einem Kolben erst mit reiner Salpetersäure gekocht, dann die Säure abgegossen, mit Wasser das Platin gut gewaschen und nun mit concentrirter Salzsäure gekocht, auch diese Säure abgegossen, das Platin mit Wasser gewaschen und nun in Königswasser kochend oder auf dem Wasserbade gelöst. Die erhaltene dunkelrothe Lösung wird in der Porcellanschale im Wasserbade zum Syrup verdunstet, Salzsäure aufgegossen und wieder verdunstet und dies Aufgiessen der Salzsäure und Verdunsten noch 2 bis 3mal wiederholt. Das gut abgedampfte Platinchlorid erstarrt beim Erkalten zur festen strahligen Krystallmasse. Es wird in etwas Wasser gelöst und in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

30. Schwefelsaures Natron hinreichend rein im Handel.

Schwefelsaure Magnesia käuflich.

Sie darf in Wasser gelöst und mit einem Ueberschusse von Chlorammoniumlösung versetzt durch Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und überschüssiges oxalsaures Ammoniak keinen Niederschlag geben (Kalkgehalt).

Schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaure Kali-Thonerde käuflich hinreichend rein.

Salpetersaures Natron.

Reine Salpetersäure wird mit reinem kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne abgedampft und gepulvert. Gut verschlossen aufzubewahren. Die Lösung dieses Salzes darf weder mit salpetersaurem Silber noch mit Chlorbarium, noch mit kohlensaurem Natron Trübung oder Niederschlag geben. Das reine salpetersaure Natron wird zur Bestimmung des Schwefel- und Phosphorgehaltes organischer Substanzen benutzt.

Salpetersaures Kali käuflich zur Lösung von Fibrin etc.

Salpetersaurer Baryt käuflich, darf durch Silberlösung in der wässrigen Lösung nicht getrübt werden.

Salpetersaures Silberoxyd.

Der Silbersalpeter soll in Wasser klar gelöst werden, die Lösung neutral reagiren und nach Ausfällung der Lösung durch überschüssige verdünnte Salzsäure und Filtriren soll beim Verdunsten des Filtrats kein fester Rückstand bleiben.

Salpetersaures Quecksilberoxyd

käuflich als Lösung, oder man digerirt gutes Quecksilber mit etwas Salpetersäure, giesst die Lösung ab und wäscht das Quecksilber mit etwas kalter Salpetersäure, dann löst man es in concentrirter Salpetersäure unter Erhitzen und öfteren Zusatz neuer Mengen von Salpetersäure so lange bis sich keine rothen Dämpfe von Untersalpetersäure mehr zeigen und eine Probe der Lösung mit Chlornatriumlösung oder Salzsäure keine Trübung mehr zeigt. Man verdampft dann die Lösung zum dünnen Syrup.

Basisch salpetersaures Wismuthoxyd ist käuflich hinreichend rein.

Phosphorsaures Natron.

31. Die Lösung des Salzes in kochendem Wasser darf mit Salzsäure versetzt nicht aufbrausen, soll mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag geben, der in Salpetersäure leicht völlig löslich ist, und kalt mit Ammoniak versetzt darf sie keinen Niederschlag geben.

Neutrales chromsaures Kali käuflich hinreichend rein.

Molyhdänsaures Ammoniak.

Man löst das käufliche Salz in etwas Ammoniak, fügt (das 15fache Gewicht des Salzes) starke Salpetersäure hinzu und lässt einige Zeit stehen. Hat sich ein Niederschlag gebildet, so giesst man davon ab und bewahrt die Lösung zum Gebrauch auf. Sie soll bis 40° erwärmt keinen weissen Niederschlag geben; beim

Kochen tritt derselbe ein, wenn man nicht noch mehr Salpetersäure oder Salzsäure hinzugefügt hatte.

Dieses ausserordentlich feine Reagens auf Phosphorsäure ist zur Auffindung der Phosphorsäure in thierischen Flüssigkeiten ohne vorhergehende Veraschung meist nicht zu gebrauchen, weil fast immer Reduction der Molybdänsäure (grüne Färbung) eintritt.

32. Essigsaures Natron käuflich.

Essigsaures Kupferoxyd. Das käufliche Salz wird zum Gebrauch in warmem Wasser gelöst.

Essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) käuflich, in Wasser gelöst, gut verschlossen aufzubewahren.

Basisch essigsaures Bleioxyd (Bleiessig) käuflich, gut verschlossen aufzubewahren.

Oxalsaures Ammoniak

erhält man durch Auflösen von käuflicher Oxalsäure in wenig Wasser, Sättigen mit Ammoniak, Abdampfen auf ein kleines Volumen. Beim Erkalten scheidet sich das oxalsaure Ammoniak in Krystallen aus.

Ferrocyankalium

käuflich, in concentrirter wässriger Lösung aufzubewahren. Bei seiner Anwendung zur Prüfung auf Eisenoxyd u. s. w. darf die zu prüfende Flüssigkeit nicht zu scharf sauer von einer anorganischen Säure sein.

Schwefelcyankalium und Nitroprussidnatrium

sind käuflich und am Besten bis zum Gebrauche wohl verschlossen und in krystallisirtem Zustande aufzubewahren.

33. Schwefeleisen käuflich, dient in grössere Stücke zerschlagen zur Schwefelwasserstoffgasentwickelung.

Schwefelwasserstoff.

Das Schwefelwasserstoffgas entwickelt man aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure in einer hinreichend weithalsigen Flasche. Der Kork derselben ist doppelt durchbohrt, durch die eine Bohrung geht ein langes Trichterrohr bis zum Boden der Flasche hinab, in der andern Bohrung ist ein rechtwinklich gebogenes Röhrchen befestigt, durch welche das entwickelte Gas den Apparat verlässt. Die Röhren müssen im Korke sowie dieser im Flaschenhalse gut luftdicht eingesetzt sein. Mit dem rechtwinklichen Röhrchen ist die auf den Boden einer mit etwas Wasser gefüllten Waschflasche hinabreichende Röhre verbunden. Aus der

Waschflasche leitet man das Gas in die zu behandelnde Flüssigkeit. Man bringt zunächst Stücke von Schwefeleisen in die Entwickelungsflasche, giesst nach Verschliessung der Flasche zunächst durch die Trichterröhre Wasser ein, so dass die Stücke völlig unter dessen Niveau sind, giesst dann allmählich englische Schwefelsäure durch die Trichterröhre ein und erhält durch öfteren weiteren Zusatz derselben die Entwickelung im Gange so lange als man derselben bedarf. Soll die weitere Entwickelung sistirt werden, so öffnet man die Entwicklungsflasche, giesst die Flüssigkeit in eine andere Flasche ab und etwas Wasser auf das zurückgebliebene Schwefeleisen.

Die grosse Anzahl der übrigen empfohlenen Schwefelwasserstoffapparate sind theils zu complicirt, theils vermeiden sie noch weniger als der obige einfache Apparat Störungen während der verlangten Entwickelung und der Geruch wird doch nicht vermieden.

Schwefelammonium

bereitet man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Volumen Aetzammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung mit dem Gase und Zusatz von $^2/_3$ Volumen nicht mit Schwefelwasserstoff behandelter Ammoniakflüssigkeit. Man bewahrt es am Besten in kleinen ganz damit gefüllten Flaschen auf, da es sich an der Luft zuerst unter Gelbfärbung und nachheriger Abscheidung von Schwefel zerlegt.

Chlorgas

34. entwickelt man, indem man in einem hinreichend geräumigen Kolben am Besten auf 18 Theile grobkörniges Kochsalz gemengt mit 15 Theile feingepulvertem Braunstein eine völlig erkaltete Mischung von 45 Theilen englischer Schwefelsäure und 21 Theilen Wasser giesst. Man schüttelt sofort die Mischung gut um und setzt auf den Kolben einen gut schliessenden Kork, der in einer Durchbohrung ein rechtwinklich gebogenes Röhrchen trägt, welches mittelst Kautschukrohr mit einer Waschflasche verbunden ist. Das sofort sich entwickelnde Chlorgas strömt zunächst in die Waschflasche, in welcher sich ein Wenig Wasser befindet und geht von da in die damit zu behandelnde Flüssigkeit. Beginnt die Entwickelung nachzulassen, so unterstützt man sie durch Erwärmen des Kolbens.

Chlorwasser

bereitet man durch Sättigen von destillirtem Wasser mit Chlorgas bei etwa 10 bis 20⁰ Temperatur. Man bewahrt das Chlorwasser am Besten in einer Flasche auf, die sich in einem

Pappfutteral befindet, da es sich im Lichte bald zerlegt. Es soll stark nach Chlorgas riechen.

Chlorkalk käuflich.

Lakmustinctur.

35. VOGELS Vorschrift: 16 grm. käufliches Lakmus werden feingepulvert in einem Cylinderglase mit 120 Ccm. kaltem destillirtem Wasser übergossen und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dieser das freie Alkali enthaltende Auszug wird fortgegossen und der Rückstand im Cylinderglase wieder mit 120 Ccm. Wasser 24 Stunden stehen gelassen, abgegossen, in zwei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit verdünnter Salpetersäure versetzt bis die Flüssigkeit eben roth erscheint und dann mit dem andern Theile vermischt, wodurch eine röthlich blaue Flüssigkeit entsteht. Diese wird ohne Kochen zur Trockne abgedampft und der Rückstand in wohlverschlossenem Glase aufbewahrt; er löst sich völlig und leicht in Wasser. (Chem. Centralbl. 1863. No. 3.)

Hämatoxylintinctur und Hämatoxylinpapier.

WILDENSTEINS Vorschrift: Man zerspaltet ein gutes Stück Blauholz, entnimmt von der frischen Fläche mit einem Hobel Späne von rein gelber (nicht rother) Farbe, bringt dieselben in eine verschliessbare Flasche möglichst dicht zusammengedrückt, übergiesst sie mit Alkohol, lässt 24 Stunden stehen, giesst dann die noch schwache Tinctur auf eine gleiche Menge Späne in einer andern Flasche und wechselt nach 24 Stunden nöthigenfalls nochmals die Späne. Die so erhaltene Tinctur hat eine röthlichgelbe, mit viel Wasser verdünnt eine fast citronengelbe Farbe. Sie ist vor Ammoniak gut zu verwahren; in gut verschlossenen Flaschen hält sie sich lange unverändert.

Man tränkt mit der Tinctur Streifen von schwedischem Filtrirpapier, das vorher mit Salzsäure dann mit Wasser völlig ausgewaschen und getrocknet war. Nun trocknet man die Papierstreifen in warmer, ammoniakfreier Luft (am Besten im Trockenapparate über Schwefelsäure) und bewahrt sie in gut verkorkten Flaschen auf. Das Papier soll die Farbe des Nanking haben. Freies Ammoniak, Alkalien und alkalische Erden erzeugen je nach der Natur und Menge rothe, violette und veilchenblaue Färbung. Brunnenwasser röthet das Papier schwach. Eine Flüssigkeit, die ein Milliontel Ammoniak enthält, giebt mit einigen Tropfen der Tinctur noch orangerothe Färbung. Eisen-, Blei-, Zinn-, Kupfer- und Antimonsalze geben mit der Tinctur noch bei sehr grosser

Verdünnung bemerkbare violette oder blauschwarze Färbung (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863. Bd. 2. S. 10.)

Indigolösung.

Man reibt einen Theil fein pulverisirten Indigo allmählich mit 5 Theilen rauchender Schwefelsäure zusammen, trägt die dicke Masse in 20 Theile Wasser ein und stumpft die freie Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalk ab und filtrirt. Man benutzt die Indigolösung zur Entdeckung oxydirender Stoffe wie Salpetersäure und reducirender Körper z. B. Harnzucker.

Die Indigolösung ist gut verschlossen aufzubewahren.

NESSLERS Reagens auf Ammoniak.

36. Man löst 2 grm. Jodkalium in 50 Ccm. Wasser und fügt Quecksilberjodid unter Erwärmen so lange hinzu, bis etwas ungelöst bleibt, lässt erkalten, verdünnt mit 20 Ccm. Wasser und versetzt 2 Theile dieser Lösung mit 3 Theilen concentrirter Kalilauge, ein etwa entstehender Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit gut verschlossen aufbewahrt.

Die geringsten Spuren Ammoniak geben mit dieser Flüssigkeit gelbe Färbung, durch Zusatz von mehr Ammoniak entsteht brauner Niederschlag von Hydrargyrammoniumjodid.

III. ABTHEILUNG.

Zusammensetzung, Eigenschaften und Methoden des Nachweises der einzelnen anorganischen und organischen Stoffe.

A. Anorganische Stoffe.

37. Jeder Theil eines thierischen oder menschlichen Körpers, sei er eine mit Flüssigkeit imbibirte geformte Masse, wie Fleisch,

Drüsensubstanz, sei er wie z. B. die Secrete eine Flüssigkeit, lässt sich in Wasser und eine Anzahl fester Körper zerlegen. In jedem Organe eines Thieres, in jeder seiner Flüssigkeiten sind C, H. N, O, in verschiedenen chemischen Combinationen enthalten; alle hinterlassen ferner beim Glühen mehr oder weniger Asche. Die chemischen Stoffe, welche man als Bestandtheile des Körpers kennen gelernt hat, werden in organische und anorganische eingetheilt, je nachdem dieselben Kohlenstoff enthalten oder nicht. Die Aschen können abgesehen von der Kohlensäure nie organische Stoffe enthalten, aber sie stellen durchaus nicht immer die Gesammtheit der anorganischen Stoffe dar, welche in der geglühten Substanz enthalten waren, da Ammoniakverbindungen beim Erhitzen leicht verflüchtigt werden, auch Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, wenn sie nicht mit feuerbeständigen Basen verdunden sind, beim Glühen verdampfen oder sich zerlegen. Die Bildung der Aschen ist sonach zunächst abhängig vom Vorhandensein von in schwacher Glühhitze nicht flüchtigen Metallen.

Die Betrachtung der anorganischen Stoffe ist der der organischen im Folgenden vorausgeschickt, da sie eine ziemlich gut abgegrenzte Klasse bilden, soweit sie die Bestandtheile der Aschen sind. Das Ammoniak und seine Verbindungen bilden dann gleichsam den Uebergang zu den organischen Stoffen, aus denen es bei der Zersetzung derselben fast immer entsteht, wenn diese Stoffe Stickstoff enthalten.

Die sämmtlichen in diesem Lehrbuche angegebenen Formeln beziehn sich auf die Atomgewichte $H = 1$, $C = 6$, $O = 8$, $N = 14$ $S = 16$, $P = 31$, $Fe = 28$ u. s. w. Wenn es auch unzweifelhaft ist, dass in jedem chemischen Körper eine gerade Zahl von Kohlenstoff- Sauerstoff- und Schwefelatomen enthalten ist und daher die Zahlen $C = 12$ $O = 16$, $S = 32$ den Vorzug verdienen, ist doch diese Anschauungsweise noch nicht so allgemein, dass man sie in derartigen Lehrbüchern mit Vortheil anwenden könnte, um so weniger als die Formeln der anorganischen Körper sich z. Thl. sehr complicirt darstellen.

Die Akalimetalle.

38. Kalium und Natrium finden sich fast in jeder thierischen Asche neben einander; einige Male ist auch Lithium nachgewiesen. Die Verbindungen der Alkalimetalle, welche in den thierischen Organen und den daraus gewonnenen Aschen vorkommen, sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, werden aus ihren wässrigen Lösun-

gen weder durch kohlensaures noch durch oxalsaures Ammoniak gefällt, sind in der Rothglühhitze nicht bemerkbar flüchtig, schmelzen dagegen in der Weissglühhitze und verflüchtigen sich dann allmählich unter Nebelbildung. Am Flüchtigsten sind die kohlensauren und die Chlorverbindungen, weniger die schwefelsauren und phosphorsauren Salze dieser Metalle. Am Leichtesten flüchtig sind die Kaliumverbindungen, am Wenigsten die Natriumverbindungen. Lithium steht in der Mitte (BUNSEN Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111 S. 262).

Kalium K.

39. Kalium findet sich besonders in der Asche der Muskeln, rothen Blutkörperchen, der Nerven, des Eidotter, der Milch, verbunden mit Chlor oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure.

Man erkennt das Kalium in den Lösungen seiner Verbindungen an seinem Verhalten 1, gegen Platinchlorid, 2, gegen Weinsäure. Die Kalisalze geben nämlich in nicht sehr verdünnten Lösungen 1. mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzt einen orangegelben, fein krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der in Wasser schwer, in Säuren leichter löslich, in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich ist. 2. mit Weinsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kali, wenn die Lösung ziemlich neutral oder von organischen Säuren sauer war. Das saure weinsaure Kali löst sich in 180 Thl. kalten Wasser, ist also die Lösung sehr verdünnt, so entsteht kein Niederschlag. Ist die Lösung nicht sehr concentrirt, so bildet sich der Niederschlag nur allmählig; Umschütteln beschleunigt seine Bildung. Abfiltrirt, getrocknet und geglüht giebt dieser Niederschlag einen kohligen Rückstand, der mit Wasser befeuchtet Lakmus stark blau färbt und mit Säuren braust.

Kaliumverbindungen färben die Spiritus- oder Gasflamme violett. Zu dieser Prüfung glüht man zunächst das zum Oehr umgebogene Ende eines reinen dünnen Platindrahtes in der Flamme, bis keine leuchtenden Dämpfe mehr davon ausgehn, taucht ihn dann in die zu prüfende möglichst concentrirte Lösung oder nach Anfeuchten mit einem Tröpfchen Wasser in die Asche selbst, welche zu untersuchen ist, bringt dann das Oehr des Drahtes in den äusseren Saum der Flamme und beobachtet die davon ausgehende Färbung der letzteren. Ist Kalium fast allein zugegen, so erhält die Flamme über dem Platinöhr die bezeichnete violette Färbung, ist dagegen viel Natrium neben Kalium in der geprüften Substanz,

so kann man das intensive Natriumlicht dadurch vom Auge abhalten, dass man die Flamme durch ein mit einer passend verdünnten Indigolösung gefülltes Glas mit parallelen Wandungen oder ein Hohlprisma beobachtet oder noch einfacher durch ein tiefblaues Kobaltglas. Dies letztere sowie die Indigolösung absorbiren das Natriumlicht stark, lassen dagegen das Kaliumlicht wenig geschwächt hindurchgehn.*)

Die spectralanalytische Untersuchung des Kalium siehe §. 17.

Bei allen Untersuchungen auf Alkalimetalle u. s. w. durch Flammenfärbung ist es unerlässlich, dass keine organischen Stoffe, auch keine Kohle in der zu prüfenden Substanz enthalten sind, sowie dass die Gas- oder Spiritusflamme mit bläulichem Lichte brennt.

Natrium Na.

40. Natrium findet sich besonders reichlich im Blutplasma, Harn, Pancreassecret, Galle des Menschen und der meisten Thiere, in serösen Transsudaten gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und andere organische Stoffe, als Milchsäure, Harnsäure u. s. w.

Selbst die concentrirtesten Lösungen von Natriumverbindungen werden durch Platinchlorid oder Weinsäure nicht gefällt. Eine frisch bereitete Lösung von antimonsaurem Kali giebt in nicht sehr verdünnten, neutralen oder schwach alkalischen Lösungen von Natronsalzen einen weissen krystallinischen Niederschlag von antimonsaurem Natron. Dieser Niederschlag löst sich in 300 bis 400 Thl. kalten, leichter in heissem Wasser.

Den besten Nachweis des Natrium liefert die strahlend gelbe Flamme, welche man erhält, wenn man in gleicher Weise eine natriumhaltige Substanz in die Flamme bringt, wie es oben bezüglich der gleichen Prüfung auf Kalium (im vorigen §.) angegeben ist. Diese Reaction ist so scharf, dass nicht mehr sichtbare Staubtheilchen am Platinöhr diese Färbung deutlich erkennbar erzeugen, wenn gleich sehr vorübergehend. Ist in einer Substanz nicht zu geringe Spur von Natrium enthalten, so tritt dauerndes und intensiv strahlendes Leuchten ein. Beleuchtet man mit der gelben Natriumflamme Krystalle von saurem chromsaurem Kali oder eine mit Quecksilberjodid bestrichene Papierfläche, so erscheinen erstere farblos, letztere weiss.

Den Nachweis mittelst Spectralanalyse siehe §. 17.

*) Cartmell Philos. Magaz. Novbr. 1858.

Lithium Li.

41. Lithium ist mittelst Spectralanalyse in Fleisch, Blut und Milch von Thieren die lithiumhaltiges Futter genossen, einige Male in Spuren nachgewiesen.

Es färbt die Gas- oder Weingeistflamme intensiv roth, wenn es auf die oben §. 39. geschilderte Weise im Oehr des Platindrahtes geprüft wird.

Das schwefelsaure Lithion ist in Alkohol löslich, während die Sulphate des Natrium und Kalium unlöslich sind.

Zur Prüfung einer Asche auf Spuren von Lithium fällt man zuerst durch Barytwasser die Phosphorsaure, filtrirt, und fällt im Filtrate den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbade, filtrirt, dampft das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand zur Entfernung der freien Schwefelsäure, indem man zuletzt einige Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel bringt. Nach dem Erkalten laugt man die Masse mit absolutem Alkohol aus, filtrirt, dampft ein und prüft den Rückstand mittelst Spectralanalyse (siehe §. 17.)

Calcium und Magnesium.

42. Calcium und Magnesium finden sich fast in allen Theilen der thierischen Organe. Strontium kommt gleichfalls bei Fütterung mit Strontium enthaltenden Nährstoffen vor. Calcium und Magnesium unterscheiden sich von den Alkalimetallen durch die Unlöslichkeit ihrer neutralen kohlensauren und phosphorsauren Salze in Wasser und grössere Feuerbeständigkeit.

Calcium Ca. In Knochen und Zahnsubstanzen reichlich abgelagert, in geringerer Menge in jeder thierischen Flüssigkeit, in vielen pathologischen Producten, Verkalkungen an Arterien, im Knorpel, Tuberkelmassen, in Venensteinen, Harn- Gallen-, Speichel-, Pancreas-Steinen reichlich. Das Calcium betrachtet man als in diesen Ablagerungen gebunden an Phosphorsäure, Kohlensäure, Fluor, Chlor, in den Lösungen als gebunden an Phosphorsäure oder Kohlensäure oder organischen Säuren, in den Fäces gebunden an Schwefelsäure und organischen Säuren sowie Kohlensäure und Phosphorsäure.

Kalksalze werden gefällt:

1. durch Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak in neutralen, alkalischen oder durch Essigsäure sauren Lösungen. Der weisse, sehr feinkörnige, zuweilen schwer filtrirbare Nieder-

schlag, oxalsaurer Kalk, ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, wird beim vorsichtigen Glühn ohne Verkohlung in kohlensauren beim heftigen Weissglühn besonders im Luft- oder Wasserdampfstrom in Aetzkalk verwandelt.

2. durch neutrale kohlensaure Alkalien in neutraler oder alkalischer Lösung. Der feine, weisse Niederschlag, kohlensaurer Kalk, ist leicht löslich in Säuren unter Aufbrausen. Saure kohlensaure Alkalien fällen die Kalksalze nicht, dagegen entsteht nach ihrem Zusatz ein Niederschlag beim Kochen der Mischung.

3. durch phosphorsaures Natron in neutraler oder alkalischer Lösung. Der weisse, flockige, gallertige Niederschlag, phosphorsaurer Kalk, ist leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilösungen.

4. durch Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in nicht zu verdünnten wässrigen, vollständig in weingeistigen Lösungen. Der bald krystallinisch werdende Niederschlag, schwefelsaurer Kalk, ist löslich in 400 bis 500 Theilen Wasser, etwas leichter in Säuren oder concentrirten Salzlösungen, unlöslich in Alkohol.

Die salpetersauren und Chlorverbindungen des Calcium oder andere Kalksalze mit Salzsäure befeuchtet färben die Gas- oder Weingeist-Flamme gelbroth.

Magnesium. Mg. findet sich in geringer Quantität als fast steter Begleiter des Calcium in thierischen Organen; reichlich ist es gewöhnlich im Harne auch in den Fäces enthalten, fast stets in Verbindung mit Phosphorsäure, oft als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak in Krystallen (fauler Harn, Fäces etc.) Die Lösungen der Magnesiumverbindungen werden durch schwefelsaure oder oxalsaure Alkalisalze aus verdünnten Lösungen nicht gefällt, dagegen treten Fällungen ein:

1. Bei Gegenwart von Chlorammonium durch Aetzammoniak und phosphorsaures Natron als allmählich entstehender, krystallinischer, in reinem Wasser sehr wenig, in Säuren auch in Essigsäure leicht löslicher weisser Niederschlag, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak.

2. Durch kohlensaures Natron in neutraler Lösung bei Abwesenheit von Ammoniakverbindungen. Die Fällung ist nur durch Kochen der Mischung vollständig zu erhalten. Der bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte weisse gallertige Niederschlag ist basische kohlensaure Magnesia.

Bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Ammoniak-

salzen z. B. Chlorammonium entsteht in Lösungen der Magnesiasalze durch kohlensaures Kali oder Natron zunächst kein Niederschlag. Saure kohlensaure Alkalien fällen Magnesiasalze gar nicht; durch kohlensaures Ammoniak werden sie theilweise gefällt und bei Gegenwart von Chlorammonium tritt erst sehr spät schwache Fällung ein.

3. Durch Aetzkali, Natron, Kalk oder Barytwasser wird aus Lösungen der Magnesiasalze, Magnesiahydrat als flockiger Niederschlag ausgeschieden. Bei der Temperatur der Gas- oder Spiritusflamme giebt Magnesium keine leuchtende Flamme.

Eisen und Mangan.

43. Eisen findet sich im rothen Farbstoffe des Blutes der Wirbelthiere, daher reichlich als Eisenoxyd in der Asche des Blutes, welche durch dasselbe roth gefärbt erscheint. Ausser dem Blut ist besonders die Galle noch eisenhaltig, doch ist die Quantität hier schon sehr unbedeutend und in den übrigen thierischen Flüssigkeiten und Geweben zeigen sich nur Spuren davon, so z. B. im Harne. Freilich kann es im Inhalte des Darmcanals sich finden, da die Speisen fast stets eisenhaltig sind.

Bei der Prüfung auf Eisen hat man sehr darauf zu achten, dass die Reagentien und das benutzte Filtrirpapier eisenfrei seien, und dass kein Staub Eisenpartikel in die Flüssigkeit trägt.

In Leichen hat sich theils im Darmcanale, theils in verschiedenen Organen oft Vivianit, phosphorsaures Eisenoxydul, gefunden, das einer Zersetzung der organischen Stoffe durch Fäulniss und Reduction des Eisenoxydes wohl stets seine Entstehung verdankt.

Mangan findet sich sehr häufig in geringen Spuren als Begleiter des Eisens in der Blutasche und in der Asche der Galle, doch ist sein Vorkommen in diesen Aschen durchaus nicht constant.

Beide Metalle sind in den hier in Betracht kommenden Verbindungen durchaus nicht flüchtig in der heftigsten Weissglühhitze; sie veranlassen also auch, wenn man sie in die Flamme des Brenners bringt, keine besondere Flammenfärbung; trotzdem kann es bei Veraschungen leicht geschehen, dass durch die entweichenden Gase wägbare Quantitäten von Eisenoxyd fortgerissen werden. Das Eisen findet sich in den Aschen nach völligem Verbrennen der Kohle stets als Eisenoxyd frei oder an Phosphorsäure gebunden. Das Mangan wandelt sich, wenn die übrigen Bestandtheile seiner Verbindungen flüchtig sind, beim Glühen in Oxyduloxyd um und

so, meint man, sei es auch in Aschen enthalten; ist jedoch kohlensaures Alkali zugegen, so geht es beim Glühen an der Luft in Mangansäure über und dies liefert beim Auslaugen der Asche mit Wasser einen flockigen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat.

Eisen Fe.

44. A. Lösungen, welche Eisen als Oxydul enthalten, werden gefällt:

1. Durch ätzende Alkalien flockig weiss (Eisenoxydulhydrat); der Niederschlag wird schnell grün, endlich rothbraun (Eisenoxydhydrat).

2. Durch Schwefelammonium in neutraler Lösung als flockiger, schwarzer Niederschlag, der sich aus verdünnten Lösungen allmählich, in der Wärme schneller absetzt; so lange die Ausfällung noch nicht völlig beendet ist, erscheint die Flüssigkeit grün gefärbt. Der Niederschlag, Schwefeleisen, ist leicht zerlegbar durch Mineralsäuren, wird an der Luft roth durch Oxydation zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. In Schwefelammonium ist das Schwefeleisen völlig unlöslich.

3. Durch Ferrocyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung. Der weisse Niederschlag wird an der Luft schnell zu Berlinerblau umgewandelt.

4. Durch Ferridcyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung. Der blaue Niederschlag ist Turnbulls-Blau.

Die Eisenoxydulverbindungen nehmen aus der Luft Sauerstoff auf und gehen allmählich in Oxydverbindungen über. Dieselbe Umwandlung wird durch Zusatz von übermangansaurem Kali oder durch Kochen mit Salpetersäure sofort erreicht.

B. Die Lösungen, welche das Eisen als Oxyd enthalten werden gefällt:

1. Durch ätzende oder kohlensaure Alkalien. Der flockige, rothbraune, gallertige Niederschlag enthält Alkali und besteht im Uebrigen aus Eisenoxydhydrat, ist unlöslich in überschüssigem Alkali und verwandelt sich beim Erhitzen in pulveriges Eisenoxyd.

Befindet sich in der Lösung Weinsäure in hinreichender Menge, so treten diese Fällungen nicht ein.

2. Durch Schwefelammonium in neutraler oder alkalischer Lösung (auch bei Gegenwart von Weinsäure). Der schwarze Niederschlag (grüne Färbung bei starker Verdünnung) besteht aus Schwefeleisen; der Bildung des Letzteren geht eine Reduction des

Oxydes zu Oxydul voran, bei der zugleich Schwefel abgeschieden wird.

3. Durch Ferrocyankalium in neutraler oder salzsaurer Lösung. Der blaue Niederschlag, Berlinerblau, wird durch Aetzalkali in Eisenoxydhydrat und Ferrocyanmetall zerlegt.

4. Durch Gallustinctur in neutraler Lösung schwarz (Dinte).

5. Durch phosphorsaures Natron in neutraler oder essigsaurer Lösung. Der gelblichweisse, flockige Niederschlag, phosphorsaures Eisenoxyd ist unlöslich in Essigsäure, etwas löslich in überschüssigem Ammoniak, phosphorsaurem Natron oder essigsaurem Eisenoxyd.

6. Durch bernsteinsaures oder benzoësaures Ammoniak in neutraler Lösung; der rothbraune Niederschlag ist bernsteinsaures oder benzoësaures Eisenoxyd.

7. Durch Digeriren mit kohlensauren alkalischen Erden; der Niederschlag ist Eisenoxydhydrat und basisches Salz.

Durch Schwefelcyankalium werden selbst sehr verdünnte Lösungen von Eisenoxyd schön blutroth gefärbt, wenn die Lösung etwas freie Salzsäure enthält.

Schwefelwasserstoff fällt Eisen aus seinen Lösungen in verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure nicht, reducirt aber beim Erwärmen das Oxyd zu Oxydul unter Abscheidung von Schwefel. Metallisches Zink reducirt das Eisenoxyd in salzsaurer Lösung schnell zu Oxydul.

Mangan Mn.

45. Das Manganoxydul wird aus seinen Lösungen gefällt;

1. Durch Kali- oder Natronlauge als weisses Oxydulhydrat, welches an der Luft schnell in braunes Oxyduloxydhydrat übergeht. Durch Aetzammoniak wird das Oxydul bei Gegenwart von Ammoniaksalzen und Ausschluss der Luft nicht gefällt; bei Zutritt der Luft bildet sich allmählich der obige braune Niederschlag.

2. Durch Schwefelammonium in concentrirter Lösung sogleich, in verdünnter allmählich als gelblicher oder fleischrother Niederschlag, Schwefelmangan, welcher in Schwefelammonium unlöslich ist, an der Luft bald braun wird durch Umwandlung in Oxyduloxydhydrat. Bei Gegenwart von viel Aetzammoniak ist Mangan schwer aus verdünnten Lösungen durch Schwefelammonium fällbar.

3. Durch kohlensaure oder phosphorsaure Alkalien,

weisser Niederschlag. Durch kohlensaure alkalische Erden wird das Oxydul nicht gefällt.

Eine Probe einer manganhaltigen Substanz mit etwas trockner Soda und Salpeter auf Platinblech heftig geglüht, giebt eine blaugrüne geschmolzene Masse (mangansaures Alkali, sehr scharfe und sichere Probe).

Erhitzt man eine manganhaltige Substanz mit etwas syrupöser Phosphorsäure und Salpeter im Porcellantiegel, so erhält man eine schöne, violette, geschmolzene Masse von phosphorsaurem Manganoxyd.

Bringt man in einem Probirröhrchen auf etwas Bleihyperoxyd oder Mennige etwas von einer chlorfreien manganhaltigen Flüssigkeit, fügt verdünnte Salpetersäure hinzu und erhitzt zum Sieden, so tritt schöne violette Färbung der Flüssigkeit durch gebildete Uebermangansäure ein.

Kupfer Cu.

46. Das Vorkommen von Kupfer in Leber und Galle der Menschen und Säugethiere ist fast constant, im Blute von Menschen ist es öfter in Spuren nachgewiesen; im Blute einiger Krebs- und Schneckenarten auch im Blute von Cephalopoden ist es reichlich und constant gefunden.

In welcher Verbindung das Kupfer in diesen thierischen Theilen sich befindet, ist unbekannt.

Bei Darstellung der Aschen kupferhaltiger organischer Massen durch Glühen bei Luftzutritt wird es stets als Oxyd gewonnen.

Die Lösungen des Kupferoxydes werden gefällt:

1. Durch Kali- oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur als gelatinöser, flockiger, blauer Niederschlag, Kupferoxydhydrat. Dieser Niederschlag entsteht nicht bei Gegenwart von viel Ammoniak oder gewisser organischer Stoffe. Das Oxydhydrat verwandelt sich beim Kochen der Flüssigkeit, in der es suspendirt ist, in schwarzes, feinflockiges oder pulveriges Oxyd mit weniger Hydratwasser.

2. Durch Schwefelwasserstoff in verdünnter, saurer, neutraler Lösung als schwarzes, flockiges, in Wasser oder Schwefelammonium ein Wenig lösliches Schwefelkupfer.

3. Durch kohlensaures Natron als grünlich blaues, basisch kohlensaures Kupferoxyd.

4. Durch Ferrocyankalium als kapuzinerbraunes Ferro-

cyankupfer (in sehr verdünnter Lösung entsteht nur braune Färbung derselben.)

5. Durch metallisches Eisen oder Zink als metallisches Kupfer, welches das in die Lösung gestellte Eisen- oder Zinkstück als cohärente Schicht überzieht.

7. Durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Abwesenheit von Ammoniak als gelbes oder rothes Kupferoxydul.

Aetzammoniak oder kohlensaures Ammoniak bewirken in neutralen oder sauren Lösungen zunächst Niederschläge, beim Zusatz im Ueberschusse eine noch bei geringem Kupfergehalte der Lösung bemerkbare blaue Färbung der wieder klar gewordenen Flüssigkeit durch gelöstes Kupferoxyd-Ammoniak.

Alle Kupfersalze färben besonders nach Zusatz von etwas Salzsäure die Gas- oder Weingeistflamme schön grün.

Den Nachweis siehe im folgenden Paragraphen.

Blei Pb.

47. Blei ist hier und da im Blute in Spuren nachgewiesen, zuweilen auch in der Leber. Bei Bleikranken ist es in den Knochen, Muskeln, Leber, Harn gefunden.

Sowie das Kupfer wird das Blei durch Schwefelwasserstoff aus nicht zu saurer Lösung als Schwefelmetall ausgeschieden. Durch Electrolyse erhält man es (wie das Kupfer) selbst aus den verdünntesten Lösungen am positiven Pole als Metall. In Salpetersäure wird das Blei ebenso wie Schwefelblei leicht gelöst, während es durch Salzsäure aus concentrirterer, durch Schwefelsäure auch aus verdünnter Lösung in Verbindung mit diesen Säuren abgeschieden wird. In kochendem Wasser löst sich das Chlorblei ziemlich reichlich.

Um Kupfer oder Blei in Flüssigkeiten oder Organen nachzuweisen, bedient man sich mit Vortheil der Electrolyse: Man mischt die zu prüfende Substanz, die möglichst mechanisch vorher zu zerkleinern ist, in einer Porcellanschale mit verdünnter Salzsäure und trägt unter Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade allmählich kleine Portionen chlorsaures Kali ein, so lange bis die Flüssigkeit hellgelb geworden ist und die organischen Stoffe nur gelblichweisse, flockige oder faserige Massen hinterlassen haben. Man filtrirt jetzt ab, wäscht den Niederschlag einige Male mit heissem Wasser aus und engt die Flüssigkeit im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein (färbt sie sich dabei dunkelbraun, so fügt man noch ein wenig chlorsaures Kali hinzu). Man giesst dann die con-

centrirte, noch saure Lösung in eine Flasche, deren Boden abgesprengt und durch ein wasserdicht übergebundenes Stück gutes, vegetabilisches Pergament ersetzt ist, und hängt diese Zelle in einem Becherglase von etwas grösserem Durchmesser, welches mit verdünnter Schwefelsäure zum Theil gefüllt ist, so auf, dass das Niveau der Flüssigkeit in der Zelle und dem Becherglase ungefähr gleich hoch stehen, bringt ein Stück Platinblech an einem hinreichend starken Platindraht befestigt in der Weise unter den Pergamentboden der Zelle, dass es horizontal und ziemlich dicht an dem Boden anliegt, ein gleiches mit Platindraht verbundenes Platinblech in die Zelle ein, so dass es horizontal über dem Pergament liegt, und verbindet den ersteren Draht mit dem negativen, den letztern mit dem positiven Pole einer galvanischen Batterie von etwa 4 GROVE'schen oder BUNSEN'schen Elementen. Sofort soll sich Entwickelung von Gasen an beiden Electroden einstellen; ist sie zu stürmisch, so schaltet man ein Element fürs Erste aus. Man lässt etwa 6 Stunden den Strom in Thätigkeit (ist die Quantität der Flüssigkeit gross, etwas länger, ist sie klein, so sind ein paar Stunden völlig ausreichend), unterbricht dann die Leitung, nimmt Platindrath und Blech aus der Zelle, spült ein paar Male mit destillirtem Wasser ab und stellt sie dann in ein Probirglas in verdünnte Salpetersäure, erhitzt zum Kochen, giesst die Lösung ab und verdunstet in einer kleinen Schale auf dem Wasserbade. Ist Blei vorhanden, so giebt der Rückstand mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, der abfiltrirt, mit dem Filter getrocknet und mit Soda auf Kohle mittelst des Löthrohrs zum Schmelzen erhitzt regulinisches Blei giebt, welches durch Waschen, Schlemmen mit Wasser in einer Reibschale gereinigt nnd durch Reiben zum Blech ausgewalzt wird. Ist dagegen Kupfer zugegen, so giebt der obige Rückstand auch nach dem Zusatz von Schwefelsäure (Behufs Prüfung auf Blei) mit Aetzammoniak im Ueberschusse dunkelblaue Lösung und nach dem Verdunsten dieser Lösung und Ansäuern mit Salzsäure, mit Ferrocyankalium einen braunen Niederschlag. Schon beim Herausnehmen der Electrode aus der Zelle erkennt man, ob eine Ablagerung eines rothen oder grauen Metalls stattgefunden hat. Die oben angegebenen Reactionen der Metalle dienen zur weiteren Bestätigung.

Quecksilber Hg.

48. Nach langem Mercurgebrauche findet sich Quecksilber in Leber und Harn der Menschen, wenn auch nicht constant.

Die Flüssigkeit des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur und die leichte Verbindung mit edlen Metallen, sowie seine Flüchtigkeit unter der Glühhitze machen es leicht, dies Metall von andern zu unterscheiden und zu trennen. Man bedient sich zu seinem Nachweis am Besten derselben Methode, wie sie im vorigen Paragraphen für Kupfer und Blei vorgeschrieben ist, nur mit dem Unterschiede, dass bei der Electrolyse ein kleines Goldblättchen als positive Electrode in die Zelle gesenkt wird. Hat sich nach 6—24 stündiger Einwirkung des Stromes das Goldblättchen heller gefärbt, so ist die Anwesenheit des Quecksilbers w a h r s c h e i n l i c h. Man unterbricht nach der angegebenen Zeit den Strom, wäscht das Goldblättchen mit einigen Tropfen Wasser, bringt es mit seinem zusammengebogenen Zuleitungsdrath in ein enges Glasrohr, welches am andern Ende in ein Capillarrohr ausgezogen ist, und schmilzt dann das weitere Ende der Röhre zu, so jedoch, dass das Goldblättchen selbst in diesem zugeschmolzenen Theil der Röhre sich befindet und hat sich nach etwa 5 Minuten ein Beschlag im kälteren Theile der Röhre gebildet, so treibt man diesen in das Capillarrohr, erhitzt nochmals das Gold und treibt das etwa noch entwikkelte Quecksilber gleichfalls in das Capillarrohr. Dann schmilzt man den Theil der Röhre, welcher das Goldblättchen enthält, ab, indem man die Röhre in der Flamme etwas auszieht, lässt erkalten, schneidet die ausgezogene Spitze ab und bringt ein Wenig Jod in das Röhrchen, schmilzt dann wieder zu und treibt durch Erwärmen das Jod zu dem Beschlag im Innern des Röhrchen, den man für Quecksilber hält. Erscheinen dabei ausser braunen auch noch r o t h e und g e l b e R i n g e (Jodquecksilber), welche durch Erhitzen leicht weggetrieben sich an andern Orten des Röhrchen wieder niederschlagen, so zeigt dies mit Sicherheit das Vorhandensein von Quecksilber an, und diese Reaction ist so fein, dass sie selbst eintreten kann, wenn der Quecksilberbeschlag im Röhrchen nicht deutllich sichtbar ist.*)

Säuren.

Schwefelwasserstoff S_2H_2.

49. Als ziemlich constanter Bestandtheil findet sich der Schwefelwasserstoff in dem Gemisch der Gase im Dickdarm, oft

*) Im Wesentlichen nach Schneider. Ueber das chemische und electrolytische Verhalten des Quecksilbers u. s. w. Sitzungsber. d. Wiener Acad. d. Wiss. Bd. 40. S. 239. 1860.

auch im übrigen Darme, er bildet sich bei der Fäulniss in Leichentheilen, sowie in brandigen Abscessen, Pyopneumothorax, faulendem Eiter auf Geschwüren. In Verbindung mit Alkalimetallen erhält man ihn beim Kochen vieler schwefelhaltiger, organischer Substanzen mit Alkalilauge oder Kohle gemengt mit schwefelsauren Salzen bei gehindertem Luftzutritt.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, wie faule Eier riechendes, vom Wasser reichlich absorbirbares Gas; es färbt feuchtes, blaues Lackmuspapier roth (an der Luft getrocknet wird dies wieder blau), brennt mit bläulicher Flamme und wird durch Chlor Ozon u. s. w. zu Wasser oder Salzsäure oxydirt unter Abscheidung oder gleichzeitiger Oxydation des Schwefels. Mit Alkalien verbindet sich Schwefelwasserstoff zu in Wasser löslichen, an der Luft sehr veränderlichen Schwefelmetallen; ebenso mit Kalk und Baryt, mit den schweren Metalloxyden giebt es meist stark gefärbte Niederschläge. Blei- und Silberlösungen werden durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt und das niederfallenden Schwefelsilber oder Schwefelblei ist in verdünnter Säure unlöslich.

Zum Nachweise des Schwefelwasserstoffs dienen ausser dem characteristischen Geruche noch folgende Proben: 1. Ein Schwefelwasserstoff enthaltendes Gasgemenge färbt einen mit einer Lösung von essigsaurem Blei und etwas Ammoniak befeuchteten Papierstreifen schwarz; 2) einen mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium und einem Tropfen verdünnter Natronlauge befeuchteten Papierstreifen purpurroth.

Die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff findet man in Gasgemengen, wenn man dieselben durch eine mit überschüssigem Aetznatron versetzte Bleizuckerlösung streichen lässt.

In Flüssigkeiten weist man den an Alkalien gebundenen Schwefelwasserstoff auf die gleiche Weise nach wie in Gasgemengen, indem man jene Lösungen selbst statt der getränkten Papierstreifen in die Flüssigkeiten bringt.

Freier Schwefelwasserstoff färbt Nitroprussidnatriumlösung nicht, aber sofort nach Zusatz von Alkali.

Chlorwasserstoff ClH.

50. Chlor findet sich gebunden an Kalium, Natrium, Calcium in fast allen Theilen des thierischen und menschlichen Körpers; nur im Magensafte ist bei Menschen und Säugethieren freie Salzsäure oder an organische Stoffe gebundene nachgewiesen.

Besonders reichlich sind Chlormetalle, abgesehen vom Magensafte im Blutserum, in Transsudaten und im Harne enthalten.

Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, mit Wasserdampf oder mit Ammoniakgas weisse Nebel bildendes Gas. Eine mehr oder weniger gesättigte Lösung dieses Gases in Wasser ist die bekannte Salzsäure. Durch stark oxydirende Substanzen z. B. durch Manganhyperoxyd wird der Chlorwasserstoff in Chlor und Wasser umgewandelt. Die Verbindungen mit Alkalien sind leicht löslich in Wasser, krystallisiren im regulären Systeme, meist als Würfel in unreinen Lösungen auch in Octaëder-, Pyramidenwürfel- und Tetraëderform. Chlorkalium sowie Chlornatrium schmelzen in der Weissglühhitze und sind dann etwas flüchtig, das Chlorammonium sublimirt bereits unter der Rothglühhitze, ist aber bei 100° nicht bemerkbar flüchtig. Chlorkalium und Chlornatrium sind sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in Weingeist, unlöslich in Aether. Chlorammonium ist leichter löslich in Alkohol, auch etwas löslich in Aether. Durch freie Schwefelsäure werden diese Salze in freien Chlorwasserstoff und schwefelsaure Salze umgewandelt, durch Abdampfen und Erhitzen mit viel Salpetersäure in salpetersaure Salze.

Die übrigen Verbindungen mit Basen sind fast alle leicht löslich in Wasser, Chlorblei ist schwer, Chlorsilber und Quecksilberchlorür unlöslich in Wasser. Eine saure oder neutrale wässrige Lösung, welche Chlorwasserstoff enthält, wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; der weisse, besonders beim Erwärmen sich käsig absetzende Niederschlag, Chlorsilber, ist unlöslich in Salpetersäure, färbt sich im Lichte grauviolett, ist leicht löslich in Ammoniak.

Chlorbarium und Chlormagnesium sind sehr hygroscopisch, leicht löslich in Wasser oder Alkohol, nicht in Aether; beim heftigen Erhitzen verliert besonders das letztere Chlorwasserstoff und die wässrige Lösung des Rückstandes reagirt alkalisch.

Der Nachweis der Chlorwasserstoffsäure beruht auf der Unveränderlichkeit ihrer Verbindungen mit Kali oder Natron in der Rothglühhitze und dem angegebenen Verhalten der Lösungen gegen salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure, Schwärzung des Niederschlags durch das Licht, Löslichkeit desselben in Aetzammoniak.

Fluorwasserstoff FlH.

51. Fluor findet sich in meist zweifelhaften Spuren im Blute,

der Milch, im Harne; gut nachweisbar in den Knochen und Zahnsubstanzen. Man nimmt an, dass es hier stets an Calcium gebunden sei.

Um Flüssigkeiten oder Gewebe auf Fluor zu prüfen, trocknet man sie, verascht den Rückstand, extrahirt die Asche, wenn sie viel lösliche Salze enthält, mit Wasser, ohne jedoch viel auszuwaschen. Den Rückstand bringt man dann in einen Platintiegel, giesst einen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure darauf und bedeckt den Tiegel sofort mit einem in folgender Weise vorbereiteten Uhrglase. Man überzieht ein solches Uhrglas an der convexen Seite mit geschmolzenem Wachs in dünner Schicht, und gravirt in diesen Ueberzug mittelst eines spitzen Hölzchens einen Buchstaben in der Weise, dass in dieser Gravirung die spiegelnde Glasfläche entblöst ist. Man bedeckt mit diesem Glase, die convexe Seite nach unten, den Tiegel, doch darf es die Flüssigkeit im Tiegel nicht berühren, bringt oben in seine Höhlung einige Tropfen Wasser und stellt nun den Tiegel auf einen auf etwa 40° erwärmten Stein. Indem man zuweilen die Masse im Tiegel mit einem Platindrahte umrührt lässt man 24 Stunden stehen, entfernt dann durch Schmelzen des Wachses und Waschen mit Steinöl den Wachsüberzug, trocknet das Glas und beobachtet, ob der in den Wachsüberzug gravirte Buchstabe auf der Glasfläche aufgeätzt erscheint, und wenn er nicht sichtbar ist, ob er beim Anhauchen des Glases zum Vorschein kommt. Fluormetalle werden durch concentrirte Schwefelsäure unter Freiwerden von Fluorwasserstoff zerlegt, der gasförmige Fluorwasserstoff greift die Glasfläche an, indem er Fluorsilicium, Fluormetall und Wasser bildet; auf diesen Processen beruht die Erkennung der Fluorverbindungen.

Dass die Schwefelsäure zuweilen selbst die Eigenschaft haben soll, Dämpfe zu entwickeln, die das Glas ätzen, wird angegeben, doch muss dies wohl sehr selten sein, da sie in Glasgefässen aufbewahrt wird, und diese intact bleiben.

Schwefelsäure $S_2H_2O_8$

52. Die Schwefelsäure in sehr geringer Menge im Blute und den Gewebsflüssigkeiten, mit Ausnahme der Milch auch in allen Secreten enthalten, findet sich nur im Harne etwas reichlicher; selbst Sedimente von schwefelsaurem Kalke sind hier beobachtet. Sie ist im Trinkwasser und fast allen Nahrungsmitteln enthalten und bildet sich ausserdem im Thierkörper als Oxydationsproduct der Albuminstoffe.

Die reine Schwefelsäure stellt eine erst weit über 100⁰ flüchtige mit Wasser, Alkohol oder Aether in jedem Verhältnisse mischbare, farblose Flüssigkeit dar. Sie ist bei gew. Temperatur die stärkste Säure und treibt alle leichter flüchtigen Säuren aus ihren Verbindungen beim Erwärmen aus.

Die neutralen schwefelsauren Salze sind in Alkohol und Aether unlöslich; beim Glühen mit Kohle werden sie zu Schwefelmetallen reducirt; beim Glühen mit Soda und Kohle geben sie Schwefelnatrium, welches in Wasser gelöst metallisches Silber schwarz färbt (Schwefelsilber) und beim Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Die Lösungen schwefelsaurer Salze werden gefällt:

1. Durch Chlorcalcium in concentrirter Lösung. Der krystallinische Niederschlag, schwefelsaurer Kalk, bildet sich, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist, allmählich, ist in viel Wasser löslich, leichter in Salzlösungen, unlöslich in Weingeist.

2. Durch Chlorbarium oder salpetersauren Baryt. Der sehr feinkörnige leicht durchs Filter gehende Niederschlag, schwefelsaurer Baryt, ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Säuren. In sehr verdünnten Lösungen entsteht er erst nach einigen Secunden. Durch Erwärmen und Zusatz von Chlorammonium wird er besser filtrirbar.*)

3. Durch essigsaures Bleioxyd. Der weisse feinkörnige Niederschlag, schwefelsaures Bleioxyd, ist sehr schwer löslich in Wasser oder verdünnten Säuren.

Man benutzt zum Nachweis der Schwefelsäure vor allem das Verhalten gegen Barytsalze, da dies keine Verwechselung zulässt.

Phosphorsäure PH_3O_8

53. Nächst dem Calcium ist die Phosphorsäure im Körper der Wirbelthiere am Reichlichsten von allen anorganischen Substanzen enthalten und zwar besonders in den Knochen und Zähnen, hier nur an Calcium und Magnesium gebunden; sie findet sich mit diesen Metallen und mit Alkalimetallen verbunden in geringer Menge in allen thierischen Flüssigkeiten, besonders auch im Harne, ist ein gewöhnlicher Bestandtheil der Harnsteine und an-

*) Stark mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzte Lösungen geben mit Chlorbarium einen weissen, krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag.

derer Concremente und bildet sich bei der Zerlegung des Protagons und der Glycerinphosphorsäure.

Sie ist eine farblose Säure, die bei gew. Temp. leicht aus ihren neutralen Salzen einen Theil des Metalls an andere Säuren abtritt und saure Salze bildet, in der Hitze dagegen die meisten Säuren aus ihren Salzverbindungen austreibt. Beim Erhitzen geht sie unter Wasserverlust in Pyro- und endlich in Metaphosphorsäure über, welche durch Glühn mit kohlensaurem Natron wieder in gewöhnliche Phosphorsäure umgesetzt werden. Beim lebhaften Erhitzen der freien Säure in offener Schale verdampft sie, ihre Alkalisalze werden beim Erhitzen mit Kohle nicht zerlegt, die Verbindungen mit schweren Metallen dagegen werden durch Glühen mit organischen Stoffen zersetzt.

Die Phosphorsäure ist dreibasisch, giebt also mit Metallen 3 Reihen von Verbindungen, ein neutrales und 2 saure Salze mit jedem Alkali und viele Doppelsalze. Die Verbindungen mit Alkalien sind alle löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; die Verbindungen mit alkalischen Erden sind fast alle unlöslich in Wasser, etwas löslich in Kohlensäure haltigem Wasser, unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Mineralsäuren, auch löslich in Essigsäure.

Die nur 2 Atome feuerbeständige Basis enthaltenden Salze werden beim Glühen in pyrophosphorsaure Salze umgewandelt.

Wässrige Lösungen, welche Phosphorsäure enthalten, werden gefällt:

1. Durch Chlorbarium oder Chlorcalcium und Ammoniak; der weisse, flockige Niederschlag ist unlöslich in Ammoniak, löslich in Essigsäure und in Mineralsäuren.

2. Durch salpetersaures Silberoxyd in Lösungen neutraler phosphorsaurer Salze. Der Niederschlag ist in Säuren oder Ammoniak leicht löslich.

3. Durch ammoniakalische Magnesialösung; in nicht zu verdünnten Lösungen entsteht der weisse Niederschlag als feinkörniges Pulver sofort, in sehr verdünnten allmählich sich als Krystalle an den Glaswandungen abscheidend. Der Niederschlag, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak, ist leicht löslich in Säuren, unlöslich in Ammoniak.

4. Durch wenig Eisenchlorid in nur freie Essigsäure enthaltender Lösung als flockiger gelblichweisser Niederschlag, phosphorsaures Eisenoxyd. (Eigenschaften des Niederschlags siehe §. 44. B. 5. Fällung.)

5. Durch Lösung von molybdänsaurem Ammoniak

in Salpetersäure. Der gelbe Niederschlag entsteht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen schneller und überhaupt nur dann, wenn die Lösung weniger Phosphorsäure als molybdänsaures Ammoniak enthält und keine Weinsäure zugegen ist; er ist unlöslich allein in der Lösung des Fällungsmittels selbst vergl. §. 31.

Zum Nachweis der Phosphorsäure in Concrementen oder Aschen bedient man sich entweder der Fällung 5. oben, oder man fällt sie, wenn sie an Alkali gebunden ist, durch Magnesialösung. Die Fällung 4. dient besonders zur Trennung der Phosphorsäure von Kalk und Magnesia, die übrigen Fällungen, die oben angeführt sind, benutzt man dann nur zur Bestätigung oder Abscheidung der Phosphorsäure aus Lösungen.

Pyrophosphorsäure PH_2O_7 bildet sich aus der gewöhnlichen Phosphorsäure, wenn entweder das Hydrat derselben oder ihre Salze, die nur zwei Atome feuerbeständiger Basen enthalten, bis zum Entweichen des einen Atoms flüchtiger Basis oder basischen Wassers erhitzt werden. Sie bildet sich z. B. bei Verkohlung und Veraschung des Gehirns u. s. w.

Die pyrophosphorsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die Salze der alkalischen Erden nur in Lösungen anderer Salze. Die Lösungen pyrophosphorsaurer Alkalien geben:

1) mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Salpetersäure sowie Ammoniak löslichen Niederschlag.

2) mit schwefelsaurer Magnesia einen weissen, flockigen Niederschlag, der sowohl in überschüssiger schwefelsaurer Magnesia als in überschüssigem phosphorsaurem Alkali sich löst. Durch Ammoniak wird diese Lösung nicht gefällt.

Durch Kochen mit Säuren oder Glühen mit Alkalien oder alkalischen Erden geht die Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure über.

Kieselsäure $Si_2H_2O_6$.

54. Nur im Harne besonders der Pflanzenfresser ist bis jetzt lösliche Kieselsäure mit Sicherheit nachgewiesen, im menschlichen Harne finden sich nur ganz geringe Spuren davon. Bei den Vögeln ist unlösliche Kieselsäure reichlich in den Federn, bei Säugethieren in geringer Menge in den Haaren nachgewiesen.

Die wasserfreie Kieselsäure Si_2O_4 stellt ein feuerbeständiges, weisses, in gewöhnlichem Feuer nicht schmelzbares Pulver dar, das in Wasser oder Säuren nach dem Trocknen in der Hitze unlöslich ist. Wird die lösliche Säure aus ihren alkalischen Verbindungen durch Säuren abgeschieden, so bleibt sie zunächst gelöst, bildet beim Concentriren der sauren Lösung eine Gallerte mit dem noch rückständigen Wasser und bleibt beim Eintrocknen und Erhitzen des Rückstan-

des als weisse, pulverige, in Wasser und in Säuren unlösliche, in kochender Alkalilauge lösliche Masse zurück. Fluorwasserstoff löst die Kieselsäure zu Fluorsiliciumgas, welches sich mit Wasser in Kieselfluorwasserstoff und gallertige Kieselsäure zerlegt.

Zum Nachweis der Kieselsäure in Aschen (die in Platingefässen angefertigt sein müssen) fügt man zu denselben verdünnte Salzsäure in genügendem Ueberschusse, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand einige Minuten auf dem Sandbade über 100°, so lange saure Dämpfe entweichen, lässt erkalten, übergiesst mit verdünnter Salzsäure und erwärmt; ist Kieselsäure vorhanden, so bleibt sie als feines weisses Pulver ungelöst.

Ammoniak NH_3.

55. In Verbindungen mit Säuren findet sich Ammoniak im Magen- und Darm-Inhalte, besonders im Dickdarme oft reichlich, im Blute und Harne in geringen Spuren normal, bei Blasen- oder Nierenkrankheiten im Harne oft im freien Zustande sehr reichlich. Bei der Fäulniss des Harns, Blutes, Eiter, brandiger Theile und von Leichentheilen bildet es sich reichlich, ebenso durch Zersetzung von Harnstoff, Leim, Albuminstoffen u. s. w. beim Kochen mit starken Säuren oder Alkalien.

Das freie Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, stechendem Geruche, welches bei gewöhnlicher Temperatur sehr reichlich vom Wasser absorbirt wird und beim Kochen der wässrigen Flüssigkeiten oder Stehen an der Luft nur langsam vollkommen entweicht. Das Ammoniak verbindet sich direct mit Säuren zu Salzen, als Gas giebt es mit dem Dampfe von Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure weisse Nebel, indem sich beide zu weniger flüchtigen Salzen verbinden. Es färbt feuchtes rothes Lackmuspapier blau, Curcumapapier braun, Blauholztinctur violettroth, Cochenilletinctur carminroth. Aus seinen Verbindungen wird es durch Kali- oder Natronlauge oder Kalkmilch in Freiheit gesetzt und kann durch den Geruch des besonders beim Erwärmen sich entwickelnden Gases, durch die Bildung der Nebel mit Salzsäure oder besser Essigsäure (man bringt einen mit Essigsäure befeuchteten Glasstab in die Luft über der mit Kalkmilch versetzten Flüssigkeit), sowie durch die Veränderung der Farbe von feuchtem rothen Lackmus- oder Blauholzpapier nachgewiesen werden.

Die Verbindungen des Ammoniaks mit Säuren gleichen den entsprechenden Verbindungen des Kali und geben auf die gleiche Weise wie diese Niederschläge mit Platinchlorid oder Weinsäure.

Das durch Fällung der Ammoniaklösungen mit Platinchlorid erhaltene hellgelbe, feinkrystallinische Ammoniumplatinchlorid ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether fast gar nicht löslich; beim Erhitzen zerlegt es sich unter Verflüchtigung von Salzsäure und Chlorammonium und Hinterlassung von metallischem Platin.

Zur Entdeckung von freiem Ammoniak in Flüssigkeiten ist es zweckmässig, die zu prüfende Flüssigkeit in ein Becherglas zu bringen, ohne dessen Rand damit zu benetzen; man bedeckt das Becherglas mit einer reinen Glasplatte, an deren unterer Seite ein Stück feuchtes, rothes Lackmuspapier angelegt ist. Enthält die Flüssigkeit nur Spuren von Ammoniak, so wird das Papier nach einiger Zeit blau gefärbt; in gleicher Weise kann man mit Blauholzpapier prüfen. Enthalten die zu untersuchenden Flüssigkeiten stickstoffhaltige organische Stoffe, die leicht zersetzlich sind, so darf man die Flüssigkeiten nicht zu lange vor der Prüfung stehen lassen, da man sonst befürchten muss, dass eine Zerlegung unter Ammoniakentwickelung eintritt.

Flüssigkeiten, die nur Spuren von freiem Ammoniak enthalten, geben mit einigen Tropfen Quecksilberchlorid versetzt eine weisse Trübung oder Niederschlag von Quecksilberchloridamid.

Auf Ammoniakverbindungen prüft man die Flüssigkeiten auf gleiche Weise, nachdem man einen genügenden Ueberschuss von Kalkmilch hinzugefügt hat, auch bei dieser Probe darf man nur einige Stunden lang stehen lassen, und darf durchaus nicht erwärmen, wenn stickstoffhaltige organische Körper sich in der Flüssigkeit befinden.

Statt dieser Prüfungsmethoden kann man sich auch des Nessler'schen Reagens (vergl. Reagentien §. 36.) bedienen, indem man durch einen Aspirator Luft in drei aufeinander folgenden, mit einander verbundenen Kugelapparaten zuerst durch Schwefelsäure, dann durch die zu untersuchende Flüssigkeit, dann durch das Nessler'sche Reagens hindurchsaugt, die durch Schwefelsäure von Ammoniak völlig befreite Luft entzieht der zu prüfenden Flüssigkeit allmählich das freie Ammoniak vollständig und bewirkt beim Durchstreichen durch die alkalische Jodquecksilber-Jodkaliumlösung einen braunen Niederschlag oder mindestens eine gelbe Färbung.

Ein gleichfalls höchst empfindliches Reagens ist eine Lösung von Quecksilberchlorid und etwas Aetzkali oder kohlensaures Kali;

vor einem Ueberschusse des Alkali muss man sich in Acht nehmen, da sonst Quecksilberoxyd abgeschieden wird.*)

Auch Lösung von Phosphormolybdänsäure kann man in gleicher Weise anwenden, ist Ammoniak zugegen, so bildet sich ein feinkörniger gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak.

B. Organische Stoffe oder Kohlenstoffverbindungen.

56. Die sogenannten organischen Körper oder Kohlenstoffverbindungen sind beim anhaltenden Erhitzen und Zutritt der atmosphärischen Luft entweder unzersetzt oder unter Zersetzung flüchtig. Die letzteren d. h. die in der Hitze sich zerlegenden organischen Stoffe geben bei dem Erhitzen fast alle zunächst Kohle, welche dann beim weiteren Glühen mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure verbrennt. Beim Erhitzen mit leicht oxydirenden Körpern als Kupferoxyd, Salpeter, chlorsaurem Kali wird der ganze Kohlenstoffgehalt zu Kohlensäure, der ganze Wasserstoffgehalt zu Wasser oxydirt. Erhitzt man dagegen organische Stoffe bei Ausschluss von Sauerstoff oder unzureichender Menge desselben oder der oxydirenden Substanzen, so treten ausser Kohlensäure und Wasser noch andere meist sehr mannigfaltige flüchtige Zersetzungsproducte auf und Kohle bleibt zurück.

Alle hierher gehörigen Körper mit Ausnahme der gasförmigen Kohlensäure und der Schwefelcyanverbindungen enthalten Wasserstoff, alle mit Ausnahme der Schwefelcyanverbindungen auch Sauerstoff. Viele Kohlenstoffverbindungen enthalten ausserdem Stickstoff, welcher beim Erhitzen als Ammoniak oder Ammoniakbase entweicht. Nur wenige der im Folgenden abgehandelten Stoffe enthaltene Schwefel und noch weniger Phosphor (und zwar letzteren stets in der Verbindung der Phosphorsäure).

Unterscheidung organischer Stoffe von anorganischen.

57. Die organischen Stoffe unterscheiden sich wie oben angegeben ist durch ihr Verhalten in der Hitze von den meisten

*) Bohlig Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 125. S. 23.

anorganischen Körpern. Zu ihrer Erkennung erhitzt man daher ein Wenig der zu prüfenden Substanz auf Platinblech zuerst sehr vorsichtig allmählich bis zum Glühen. Die meisten organischen Stoffe, die hierher gehören, werden bei dieser Erhitzung unter Hinterlassung von Kohle zerlegt, auch diese verbrennt dann beim weiteren Glühen und man erkennt dann, ob ausser der organischen Substanz sich noch schmelzbare oder unschmelzbare anorganische Stoffe in der Probe befanden. Sind die Stoffe ohne Hinterlassung von Kohle flüchtig, so können sie aus Ammoniaksalzen, organischen flüchtigen Säuren oder Oxalsäure bestehen.

Die §. 55. angegebenen Reactionen des Ammoniak machen es leicht, die Salze desselben von flüchtigen organischen Körpern zu unterscheiden, auf flüchtige organische Säuren und Oxalsäure prüft man nach den bei diesen Körpern angegebenen Vorschriften.

Zur weiteren Specialisirung ist es erforderlich, einen organischen Stoff, über dessen Zusammensetzung man keine hinreichende Sicherheit besitzt, zu untersuchen, ob er Stickstoff, Schwefel, Phosphor enthält.

Untersuchung organischer Körper auf Stickstoffgehalt.

58. Körper, welche viel Stickstoff enthalten, entwickeln beim Erhitzen den Geruch nach verbranntem Horn oder Leim und die sich entwickelnden Gase geben die Reaction des freien Ammoniaks. Zur sicheren Prüfung schlägt man folgende Wege ein:

1) Man vermischt die zu untersuchende Substanz mit vorher geglühtem Natronkalk im Ueberschusse und erhitzt dann das Gemenge im Glaskölbchen. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so entweicht Ammoniak gasförmig und wird an seinem Geruche, Verhalten gegen feuchtes, rothes Lackmuspapier, gegen Essigsäure etc, (vergl. §. 55.) erkannt.

2) Sehr scharfe Erkennung des Stickstoffgehaltes in organischen Körpern gestattet LASSEIGNE's Methode. Man bringt die trockne Substanz in ein getrocknetes Probirröhrchen, wirft ein Stückchen metallisches Natrium dazu und erhitzt nun allmählich bis zum Glühen. Beim Glühen des Natrium mit Kohlenstoff und Stickstoff enthaltenden Substanzen bildet sich Cyannatrium. Lässt man jetzt erkalten, fügt vorsichtig aus der Spritzflasche Wasser hinzu, schüttelt gut um, filtrirt und fügt zum klaren Filtrate etwas Lösung von gelbgewordenem Eisenvitriol, so bildet sich Ferrocyannatrium und macht man dann die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer,

so bildet sich blaue Färbung oder blauer Niederschlag (Berlinerblau), wenn die untersuchte Substanz stickstoffhaltig war.

Untersuchung der organischen Stoffe auf Schwefelgehalt.

59. Einige schwefelhaltige organische Substanzen lassen ihren Schwefel beim Kochen mit concentrirter Kalilauge an das Alkalimetall treten, andere geben bei dieser Behandlung nur einen Theil ihres Schwefelgehaltes ab, noch andere bilden hierbei gar kein Schwefelalkalimetall.

Zur Ausführung dieser Untersuchung trägt man die zu prüfende Substanz in überschüssige Kalilauge in einem Porcellantiegel ein, erhitzt zum Kochen, lässt die Flüssigkeit kochend sich concentriren, dann erkalten, vermischt dann mit etwas Wasser und untersucht die so erhaltene Flüssigkeit nach §. 49. auf Schwefelwasserstoff.

In allen Fällen lässt sich der Schwefelgehalt organischer Substanzen, die frei von Schwefelsäure sind, auf folgendem Wege ermitteln.

Man mischt die Substanz mit einem etwa gleichen Theile verwittertem kohlensaurem Natron und etwa halbsoviel salpetersaurem Natron in einer Reibschale; erhitzt dann in einem Porcellantiegel (oder besser Silbertiegel) Aetzkali gemischt mit etwas salpetersaurem Natron zum Schmelzen, trägt allmählich das obige Gemenge in die schmelzende Masse ein und erhitzt dann noch so lange, bis das Ganze eine helle Färbung angenommen hat und keine Kohle mehr zu bemerken ist. Man lässt nun erkalten, bringt die Masse mit Wasser, zuletzt mit etwas Salzsäure in ein Becherglas, übersättigt nach und nach mit Salzsäure (dampft dann, wenn man im Porcellantiegel geschmolzen hatte, zur Trockne in einer Porcellanschale ab, löst den festen Rückstand in Wasser und ein wenig Salzsäure, filtrirt) und fügt zu der Flüssigkeit einige Tropfen Chlorbariumlösung. Entsteht eine Trübung oder ein feiner in Wasser unlöslicher Niederschlag, so war die untersuchte Substanz schwefelhaltig.

Es ist selbstverständlich, dass das zu dieser Untersuchung benutzte Aetzkali schwefelsäurefrei sein muss (vergl. §. 27.).

Untersuchung auf Phosphorgehalt in organischen Stoffen.

60. Die Untersuchung auf Phosphor geschieht am Besten mit Kali und Salpetersäure in derselben Weise wie es im vorigen Paragraphen rücksichtlich der Untersuchung des Schwefelgehaltes angegeben ist. Die geschmolzene Masse in Wasser gelöst und

mit Salzsäure übersättigt wird nun mit Aetzammoniak alkalisch gemacht, eine klare vorherbereitete Mischung von Chlorammonium, schwefelsaurer Magnesia und überschüssigem Aetzammoniak hinzugefügt und 12 Stunden stehen gelassen. Enthält die Substanz Phosphor, so hat sich nach dieser Zeit ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak gebildet. Statt dessen kann man die mit Salpetersäure übersättigte Lösung der Schmelze mit der salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak untersuchen (vergl. §. 31. and 53.)

Es würde den Umfang dieses Handbuchs bedeutend vermehren, wenn eine detaillirte Beschreibung der Methoden zur quantitativen Bestimmung des C, H, N, S und P Gehaltes der organischen Stoffe durch die sog. Elementaranalyse in dasselbe aufgenommen würde; eine kurze Schilderung könnte aber einen Nutzen für die practischen Untersuchungen nicht gewähren. Man findet ausführliche Schilderung der Apparate und Methoden zur Elementaranalyse organischer Stoffe in der Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Fresenius 5te Auflage 1863—1864.

Die organischen Stoffe hinsichtlich ihres Vorkommens, der Zusammensetzung und der chemischen Eigenschaften.

Kohlensäure C_2O_4.

61. Im Blute und allen andern Flüssigkeiten des thierischen Körpers ist Kohlensäure absorbirt enthalten; gasförmig enthalten sie exspirirte Luft und Darmgase. An Kalk gebunden findet sie sich in den Knochen und vielen pathologischen Concrementen, ebenso an Kalk oder andere Basen gebunden im Harne häufig (besonders im Harne der Pflanzenfresser). Sie wird endlich bei der Fäulniss organischer Stoffe (besonders im Harne) und ihrer Verbrennung reichlich gebildet.

Die freie Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und einem 40 Atmosphären nicht übersteigendem Drucke ein farbloses Gas von stechendem Geruche und Geschmacke. Sie ist nicht weiter oxydirbar, also auch nicht brennbar. Bei 0^0 und 76 Cm. Druck absorbirt Wasser sein $1^1/_2$faches, bei 10 bis 12^0 etwa sein einfaches Volumen Kohlensäure; das mit Kohlensäure beladene Wasser färbt blaues Lackmuspapier roth, die rothe Färbung verliert sich aber bald beim Liegen des Papiers an der Luft.

Die Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, bildet saure und neutrale Salze, ist somit zweibasisch; die sauren Salze werden durch die Formel C_2RHO_6, die neutrale durch die Formel $C_2R_2O_6$ ausgedrückt, wenn R ein Atom eines Metalls bedeutet; die gasförmige freie Kohlensäure ist also das Anhydrid der in diesen Salzen enthaltenen Kohlensäure, welche letztere der Formel $C_2H_2O_6$ entspricht. Die neutralen kohlensauren Salze der Alkalien sind löslich in Wasser, ihre Lösungen reagiren stark alkalisch; in Alkohol sind diese Salze unlöslich. Die neutralen kohlensauren Erden sind in kohlensäurefreiem Wasser fast ganz unlöslich, in viel kohlensäurehaltigem Wasser lösen sie sich dagegen auf.

Die sauren kohlensauren Alkalien sind gut krystallisirbar, zerfallen jedoch leicht beim Erhitzen auf 100^0, auch selbst beim Stehen in einer Luft, die weniger als 1 Procent Kohlensäure bei gewöhnlichem Luftdrucke enthält. Bei dieser Zerlegung bildet sich neutrales Salz unter Entweichen von Kohlensäure und Wasser. Die neutralen kohlensauren Alkalien zerlegen sich nicht beim Glühen, die Verbindung der Kohlensäure mit alkalischen Erden wird dagegen beim Weissglühen im Luftstrome zersetzt.

Wird zu einer Lösung eines neutralen kohlensauren Alkali allmählich eine ungenügende Menge einer Säure zugefügt, so verbindet sich diese mit der äquivalenten Menge des Alkali und die freigewordene Kohlensäure wandelt eine entsprechende Menge des noch übrigen kohlensauren Salzes in das saure Salz um. Wird dagegen schnell eine starke Säure hinzugefügt, so zerfällt durch die Erhitzung das saure kohlensaure Salz und es entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen. Durch überschüssige stärkere Säuren wird aus ihren Verbindungen die Kohlensäure ausgetrieben und entweicht besonders beim Erwärmen schnell und vollständig.

Zum Nachweis der Kohlensäure dient hauptsächlich das Aufbrausen, welches sich einstellt, wenn die festen oder in Wasser gelösten Salze derselben mit einer starken Säure (verdünnter Schwefelsäure) im Ueberschusse versetzt werden, ferner die schwache Röthung von feuchtem Lackmuspapier in der kohlensäurehaltigen Luft, der Geruch und die Fällung von klar filtrirtem Kalk- oder Barytwasser. Der letzteren Probe bedient man sich auch, um die in Flüssigkeiten absorbirt enthaltene oder in Gasgemenge beigemischte Kohlensäure nachzuweisen. Um freie Kohlensäure in Flüssigkeiten nachzuweisen, bringt man dieselben am Besten in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen eine Bohrung eine Röhre bis zum Boden reicht. Man saugt nun mit-

telst eines Aspirators atmosphärische Luft, die in einem Kugelapparate durch Waschen mit Kalilauge von Kohlensäure befreit ist, durch die zu prüfende Flüssigkeit, die Luft geht von dieser mit Kohlensäure, wenn diese vorhanden ist, gemengt durch das in der zweiten Bohrung befindliche Röhrchen in einen zweiten mit klarem Kalk- oder Barytwasser gefüllten Kugelapparat und die Kohlensäure fällt hier an Kalk oder Baryt gebunden als weisser Niederschlag oder Trübung nieder. Erwärmen der zu prüfenden Flüssigkeit im Kolben beschleunigt das Entweichen der Kohlensäure.

Schwefelcyansäure C_2NHS_2.

62. Die Schwefelcyansäure, auch Schwefelcyanwasserstoff, Rhodanwasserstoff genannt, findet sich in Spuren als Alkaliverbindung im menschlichen gemischten Speichel, aber nicht zu allen Zeiten und nicht bei jedem Menschen; sie fehlt gewöhnlich nach dem Essen. Vielleicht beruht ihre Bildung auf einem ähnlichen Vorgange als die Bildung des Senföls (Schwefelcyanallyl) aus der Myronsäure im schwarzen Senfe. Künstlich stellt man sie durch Schmelzen von Schwefel mit Cyankalium oder Einwirkung von Schwefelammonium auf Blausäure u. s. w. dar.

Die Schwefelcyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr löslich in Wasser oder Alkohol, farblos, zerfliesslich. Die Lösungen dieser Verbindungen geben mit salpetersaurem Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in viel Aetzammoniak löslich ist. Mit Eisenchlorid geben sie eine intensiv blutrothe Färbung der Flüssigkeit, welche durch Ansäuern mit Salzsäure nicht verändert wird. In alkalischer Lösung entsteht diese Färbung nicht. Mit Zink und Salzsäure versetzt entwickeln die Schwefelcyanverbindungen langsam Schwefelwasserstoff. Eine Mischung von Eisenvitriol und Kupfervitriol fällt aus den sauren oder neutralen Lösungen der Säure als weisses feines Pulver Halbschwefelcyankupfer.

Man prüft Flüssigkeiten auf Schwefelcyanverbindungen am Einfachsten durch Zusatz von etwas Eisenchlorid uud Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction. Rothe Färbung der Flüssigkeit giebt dann mit Sicherheit die Anwesenheit von Schwefelcyanverbindungen an. Oxydirende Substanzen, sowie stark reducirende (Salpetersäure—schweflige Säure u. s. w.) können diese Reaction sehr stören, Anwesenheit organischer Stoffe beeinträchtigt im Uebrigen die Reaction nicht bemerkbar.

Flüchtige fette Säuren der Gruppe $C_{2n}H_{2n}O_4$

63. Die in menschlichen oder thierischen Organismen vorkommenden, hierhergehörenden Glieder dieser einbasischen Säuregruppe sind:

	Formel.	Schmelzpuncte.	Siedepuncte.
Ameisensäure	$C_2H_2O_4$	$+ 1^0$	100^0
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	$+ 17^0$	117^0
Propionsäure	$C_6H_6O_4$	?	141^0
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	?	156^0
Baldriansäure	$C_{10}H_{10}O_4$	?	175^0.
Capronsäure	$C_{12}H_{12}O_4$	$+ 5^0$	198^0
Caprylsäure	$C_{16}H_{16}O_4$	$+ 14^0$	236^0
Caprinsäure	$C_{20}H_{20}O_4$	$+ 30^0$	
Laurinsäure	$C_{24}H_{24}O_4$	$+ 43^0,6$	
Myristinsäure	$C_{28}H_{28}O_4$	$+ 53^0,8$	
Palmitinsäure	$C_{32}H_{32}O_4$	$+ 62^0,0$	
Stearinsäure	$C_{36}H_{36}O_4$	$+ 69^0,2$	
Butinsäure	$C_{40}H_{40}O_4$		
Hyänasäure	$C_{50}H_{50}O_4$	$+ 73^0$	

Die Beobachtung dieser Tabelle zeigt, dass die Glieder dieser homologen Reihe ebenso wie die Formeln derselben sich um ein nfaches von C_2H_2 unterscheiden, auch die Siedepuncte eine bestimmte Gesetzmässigkeit der Differenzen nicht verkennen lassen; dasselbe zeigt sich wenn auch weniger deutlich hinsichtlich der Schmelzpuncte. Auch in den Löslichkeitsverhältnissen und den chemischen Eigenschaften dieser Säuren und deren Salze ist eine Beziehung zu der durch die Formel ausgedrückten Reihenfolge unverkennbar. Je geringer nämlich die in der Formel der Säure enthaltene Atomzahl, desto stärker ist die Affinität dieser Säure zu den Basen, desto ätzender wirkt sie auf Epidermis und Schleimhäute, desto leichter ist sie in Wasser löslich, desto leichter lösen sich endlich ihre Salze in dieser Flüssigkeit.

Vergleicht man zwei in ihrer Zusammensetzung einander nahestehenden Glieder dieser Säurereihe hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften, so ist es nur bei einigen bis jetzt möglich bestimmte Unterschiede beider aufzufinden, die nicht blos graduelle Differenzen wären, während die in ihrer Zusammensetzung weit von einander verschiedenen Glieder dieser Reihe sich leicht von einander trennen und in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sich auch leicht unterscheiden lassen. Die Schwierigkeiten

des Nachweises dieser Substanzen im Einzelnen wird durch den Umstand noch wesentlich erhöht, dass gerade die in ihrer Zusammensetzung einander nahe stehenden Säuren der obigen Reihe in den Organismen zusammen in denselben Organen, in denselben Flüssigkeiten vorzukommen pflegen. So finden sich in dem menschlichen und thierischen Fett als wesentliche Bestandtheile vielleicht überall Palmitinsäure und Stearinsäure neben einander in verschiedenen Mengenverhältnissen in Verbindung mit Glycerin, während Myristinsäure, Laurinsäure, Caprin-, Capryl-, Capron-, und Buttersäure sich nicht constant darin finden und wenn sie überhaupt darin auftreten, nur in relativ geringen Mengen sich zeigen. Andererseits sind im Schweisse des Menschen und verschiedener Thiere die niederen Glieder dieser Säurereihe enthalten, ebenso im Safte der Milz, während hier die obigen Säuren vom höheren Moleculargewichte fehlen. Bei der Fäulniss der Eiweiss- und Leimstoffe bilden sich viele der obigen Säuren neben einander, ohne dass es erwiesen wäre, ob sie alle dabei entstehn können, zweifelhaft ist es besonders für die Säuren von der Laurinsäure bis zur Stearinsäure. Nur in den festen Excrementen sind sowie im Dickdarminhalte, theils aus der Nahrung herrührend, theils im Darmcanale gebildet fast alle obige Säuren enthalten. Wegen der grossen Aehnlichkeit unter einander kann die specielle Schilderung der einzelnen hierhergehörenden Säuren sich sehr kurz fassen.

Ameisensäure.

64. In ziemlich concentrirter Lösung findet sich freie Ameisensäure in den Ameisen; auch in Raupen hat man sie nachgewiesen (Processionsraupe). Im menschlichen Körper soll sie in der Milzflüssigkeit vorhanden sein, auch vom Schweisse, Blute, Harne ferner Muskeln, Pancreas, Thymus wird ihr Vorkommen angegeben. Künstlich dargestellt wird sie hauptsächlich durch Destillation von Amylum mit Braunstein und etwas verdünnter Schwefelsäure, oder durch Destillation von krystallisirter Oxalsäure mit Glycerin.

Die Ameisensäure unterscheidet sich von allen oben genannten, übrigen fetten Säuren durch ihren stechenden Geruch und ihre leichte Zerlegung 1. mit concentrirter Schwefelsäure 2. mit Alkalien 3. mit oxydirenden Substanzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie nämlich in Kohlenoxyd und Wasser, durch Erhitzen mit Aetzalkali oder besser Baryt bildet sie unter Wasserstoffentwickelung Oxalsäure. Salpetersaures Silberoxyd wird durch Ameisensäure beim Kochen schnell zu metallischem Silber

verändert, während Kohlensäure entweicht. Quecksilberoxydsalze auch Quecksilberchlorid werden zunächst durch Erwärmen mit Ameisensäure in Oxydulsalze unter Kohlensäureentwickelung umgewandelt, beim fortgesetzten Erwärmen (allmählich bei gewöhnlicher Temperatur) tritt Reduction zu metallischem Quecksilber unter erneuter Entwickelung von Kohlensäure ein. Fügt man daher zu einer sauren Lösung von Ameisensäure Quecksilberoxyd und kocht, so wird die Ameisensäure völlig zu Kohlensäure und Wasser zersetzt.

Ihre Salze sind alle in Wasser leicht löslich, am schwersten das Quecksilberoxydulsalz, welches sich jedoch, wie oben angegeben, leicht zerlegt; das Bleisalz ist in 36 Theilen Wasser löslich. Eine neutrale Flüssigkeit, welche Ameisensäure enthält, giebt mit neutralem Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung der Lösung und beim Kochen einen gelben Niederschlag eines basischen Salzes.

Zu ihrer Entfernung aus Flüssigkeiten benutzt man Quecksilberoxyd, zu ihrem Nachweis dies Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd sowie gegen Eisenchlorid.

Essigsäure.

65. Freie Essigsäure findet sich pathologisch nicht selten im Mageninhalte (Erbrochenen) bei Störungen der Magenverdauung auch ohne vorangegangenen Essiggenuss durch eine daselbst verlaufende Gährung von Milch, Brod u. s. w. entstanden, besonders häufig bei kleinen Kindern, zusammen mit freier Milchsäure. Nur in geringen Spuren sind essigsaure Salze im Safte verschiedener Organe (Milz, Muskeln), im Blute bei Leukämie, im Schweisse nachgewiesen. Sie bildet sich häufig und reichlich im aufbewahrten diabetischen Harne.

Man stellt die verdünnte Essigsäure durch Gährung von Wein oder Bier mit Essighefe dar, die concentrirte wird gewöhnlich durch Destillation von getrocknetem essigsaurem Natron mit concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Die Essigsäure besitzt einen bekannten, characteristischen Geruch; sie mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnisse, wird durch concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen kaum angegriffen (meist geringe Schwärzung unter Entwickelung von schwefliger Säure). Salpetersaures Silberoxyd giebt mit hinreichend concentrirten Lösungen essigsaurer Salze weissen Niederschlag von essigsaurem Silberoxyd, der in heissem Wasser leichter löslich ist und beim Erkalten der heiss concentrirten Lösung in blättrigen Kry-

stallnadeln sich ausscheidet; Reduction des Silbers tritt beim Kochen nicht ein. Gegen Eisenchlorid verhalten sich die neutralen Salzlösungen der Essigsäure wie die der Ameisensäure.

Die Propionsäure auch Metacetonsäure genannt soll sich im Schweisse und zuweilen auch im Mageninhalte finden. Man stellt sie durch Kochen von Cyanäthyl mit Kalilauge (hier entsteht auch Ameisensäure und Essigsäure) oder durch Behandlung von milchsaurem Kalk mit Phosphorsuperchlorid und Zerlegung des gebildeten rohen Lactylchlorid mit Zink und Wasser dar.

Die Propionsäure wird leicht mit einer bei Gährungen entstehenden Butteressigsäure verwechselt, welche mit jener gleiche Zusammensetzung besitzt, aber sich in Buttersäure und Essigsäure spalten lässt. Die reine Propionsäure besitzt einen der Essigsäure ähnlichen Geruch, mischt sich in jedem Verhältnisse mit Wasser, wird aber durch viel Chlorcalcium aus der Lösung als ölige Flüssigkeit abgeschieden. Ihre Salze sind gleichfalls denen der Essigsäure sehr ähnlich, das Natronsalz ist leichter löslich in Wasser als das essigsaure Natron.

Buttersäure.

66. Die Buttersäure wurde zuerst in der Butter entdeckt, in welcher sie an Glycerin gebunden ist und beim Ranzigwerden der Butter zum Theil frei wird; sie ist ausserdem reichlich im Schweisse, im Dickdarminhalte und den festen Excrementen, zuweilen im Mageninhalte und Harne aufgefunden. Auch im Blute, Safte der Milz und Muskeln ist sie gefunden. Endlich ist sie in dem braunen Safte, den die Laufkäfer von sich geben, enthalten.

Man stellt die Buttersäure durch Gährung von milchsaurem Kalk, mit altem Käse, Fällung des gebildeten buttersauren Kalkes mit kohlensaurem Natron, Eindampfen der Lösung und Destillation der concentrirten Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure dar.

Sie ist in Wasser in jedem Verhältnisse löslich, ebenso in Alkohol oder Aether, besitzt einen ihr eigenthümlichen, unangenehmen, durchdringenden Geruch (nach ranziger Butter) wird durch Chlorcalcium und ebenso durch manche andere Salze aus ihrer wässrigen Lösung ölartig abgeschieden. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser, zersetzen sich in Lösungen an der Luft unter Abgabe von Buttersäure allmählich.

Baldriansäure.

67. Die Baldriansäure auch Valeriansäure genannt, wurde im Delphinthran (hier vielleicht durch Zersetzung entstanden) gefunden, ebenso ist sie in den festen Excrementen enthalten. Sie bildet sich reichlich bei der Zersetzung des unreinen Leucin durch Fäulniss (daher auch im Harne bei acuter Leberatrophie zuweilen) neben Ammoniak.

Sie wird durch Oxydation von Amylalkohol mittelst sauren chromsauren Kalis und Schwefelsäure am Einfachsten und Reinsten erhalten.

Die Baldriansäure besitzt einen ihr eigenthümlichen durchdringenden Geruch, löst sich in 30 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, mischt sich mit Alkohol oder Aether in jedem Verhältnisse, zeigt geringe rechtsseitige Circumpolarisation in allen ihren Verbindungen sowie im freien Zustande, hat im Uebrigen keine unterscheidenden Merkmale gegenüber den andern nahe stehenden Säuren dieser Reihe.

Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure.

68. Diese Säuren, zuerst in der Butter aufgefunden, wo sie mit Glycerin in Verbindung sind und durch Ranzigwerden oder künstlich durch Verseifung der Butter von Glycerin getrennt werden, finden sich entweder alle oder die eine und andere derselben in den Fäces bei Fleischkost und wahrscheinlich auch im Schweisse. Sie sind in kleinen Mengen in reinem Zustande kaum darzustellen und noch wenig untersucht. Im Limburger Käse sind sie reichlich enthalten.

Diese drei Säuren werden aus der Butter oder dem Cocosnussöle durch Verseifung mit Natronlauge, Zerlegung der Seifen mit Schwefelsäure, Destillation und Trennung der überdestillirten Säuren durch die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze isolirt.

Die Capronsäure ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die Caprylsäure krystallisirt unter 12^0, die Caprinsäure schmilzt erst bei $+ 27^0$. Sie besitzen alle einen unangenehmen Schweiss- oder Bocksgeruch; die Capronsäure löst sich noch etwas in Wasser, die beiden anderen genannten Säuren sind darin fast unlöslich; mit Alkohol oder Aether mischen sie sich in jedem Verhältnisse. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, das Barytsalz der Capronsäure löst sich in etwa 12 Theilen kaltem Wasser. Der caprylsaure Baryt ist in 125 Theilen kaltem und in etwa 50 Theilen heissem Wasser löslich, der caprinsaure Baryt fast ganz unlöslich in kaltem Wasser. Der caprylsaure Baryt ist in Alkohol unlöslich, während das Salz der Caprinsäure sich in heissem Alkohol nicht schwer löst. Characteristische Unterscheidungsmerkmale einer dieser Säuren kennt man bis jetzt noch nicht.

Laurinsäure, Myristinsäure.

Diese Säuren finden sich in geringen Mengen wie es scheint im Wallrath und in der Butter, vielleicht auch in den übrigen Fetten. Ihre Darstellung und Trennung geschieht nach den unten zu erörternden Methoden. Characteristische Reactionen fehlen gänzlich, ihr Nachweis geschieht nach den in den folgenden Paragraphen anzugebenden Methoden.

Palmitinsäure, Stearinsäure.

69. Das im Unterhautbindegewebe, sowie an anderen Orten des menschlichen Körpers und bei Thieren abgelagerte Fett enthält ausser der später zu beschreibenden Oelsäure hauptsächlich Palmitinsäure und Stearinsäure in ihren Glycerinverbindungen, ebenso sind beide reichlich in der Butter und im Wallrathe enthalten, in letzterem verbunden mit dem Cetylalkohol. Auch pathologische Fettbildungen enthalten beide. In Verbindung mit Kalk finden sich beide Säuren in den Fäces und im Leichenfette (Adipocire), wahrscheinlich in Verbindung mit Natron im Blutserum und den Transsudaten, auch im Eiter. Im freien Zustande finden sie sich im zersetzten Eiter, Brandjauche, zerfallenen käsigen Tuberkelmassen. In den Sputis von Lungenbrand, sowie in altem, zersetzten Empyemeiter zeigen sie sich oft in ziemlich grossen Krystallen.

Ein Gemenge beider Säuren hielt man früher für eine besondere Säure, welche Margarinsäure genannt wurde. HEINTZ zeigte, dass sich diese Gemenge durch seine unten zu beschreibende Methode stets in jene beiden Säuren zerlegen lassen, diese Methode ist auch die einzige zuverlässige Darstellungsweise jener Säuren. Palmitinsäure wird nebst Essigsäure durch Schmelzen von Oelsäure mit Aetzkali gebildet.

Beide obigen Säuren sind geruch- und geschmacklose, krystallinische Massen. Der Schmelzpunct der Palmitinsäure liegt bei 62,0°, der der Stearinsäure bei 69,2°, aber diese Säuren lösen einander auf und die Schmelzpuncte ihrer Mischungen liegen tiefer als 62°. Nach den Bestimmungen von HEINTZ*) zeigen die Gemische folgende Schmelzpuncte:

*) POGGENDORF Annalen d. Phys. u. Chem. Bd. 92. 588.

Ein Gemisch von

Stearinsäure.	Palmitinsäure.	schmilzt bei	erstarrt bei
90	10	67,2°	62,5°
80	20	65,3°	60,3°
70	30	62,9°	59,3°
60	40	60,3°	56,5°
50	50	56,6°	55,0°
40	60	56,3°	54,5°
30	70	55,1°	54,0°
20	80	57,5°	53,8°
10	90	60,1°	54,5°

Die Mischung gleicher Theile beider Säuren krystallisirt am Schönsten grossblättrig, die reinen Säuren bilden dagegen schuppig krystallinische, perlmutterglänzende Massen, die bei der mikroscopischen Untersuchung als dünne, rhombische, biegsame Blättchen sich ergeben. Einige Gemische, wie sie besonders im Empyem, Lungenbrandsputis vorkommen, krystallisiren in blättrigen, langen, biegsamen Nadeln. Beide Säuren sind in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol löst sich die Palmitinsäure leichter als die Stearinsäure, in kochendem Alkohol sowie in Aether, Chloroform sind sie leicht löslich; auch Eisessig löst sie reichlich besonders in der Wärme; durch Wasser werden sie aus der Lösung in Eisessig oder Alkohol abgeschieden. Von ätzenden Alkalilaugen werden sie aufgelöst, und kocht man sie mit wässriger Lösung kohlensaurer Alkalien und dampft das Gemenge zur Trockne ab, so treiben sie die Kohlensäure aus und bilden Alkalisalze. Diese Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch Zusatz von viel Wasser in freies Alkali und saures palmitinsaures oder saures stearinsaures Alkali zerlegt, welche sauren Salze seidenartig glänzende, krystallinische, sich schwer absetzende Niederschläge bilden. Das palmitinsaure und stearinsaure Kali und Natron sind wesentliche Bestandtheile der gewöhnlichen S e i f e n. In heissem Alkohol sind diese Alkalisalze ziemlich leicht löslich, scheiden sich aber aus der concentrirten Lösung beim Erkalten theilweise gallertartig aus (die Gallert wandelt sich allmählich in Krystalle um). Die Verbindungen der Palmitinsäure und der Stearinsäure mit alkalischen Erden oder mit den Oxyden der schweren Metalle sind in Wasser völlig unlöslich. Fügt man daher zu einer heissen alkoholischen

Lösung jener Säuren oder ihrer Alkalisalze etwas essigsauren Baryt, so erhält man einen Niederschlag von palmitinsaurem und stearinsaurem Baryt, ebenso verhält es sich, wenn man essigsaure Magnesia statt des Barytsalzes wählt.

Fügt man nun zu der siedend heissen Lösung eines Gemisches von palmitinsaurem und stearinsaurem Natron in Alkohol in kleinen Portionen eine heisse gesättigte Lösung von essigsaurem Baryt, so fällt zuerst nur stearinsaurer Baryt aus, später ein Gemenge von stearinsaurem und palmitinsaurem Salz und zuletzt reiner palmitinsaurer Baryt.

Nach dieser Methode der partiellen Fällung, wie sie HEINTZ zuerst angewendet hat, ist man im Stande, successive Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure völlig rein in ihren Baryt- oder Magnesiasalzen darzustellen. Man erhält aus den Salzen die Säuren, indem man die ersteren in Wasser zertheilt, mit Salzsäure und dann mit Aether übergiesst, gut schüttelt, den Aether abgiesst, mit etwas Wasser wäscht und dann abdestillirt, es bleibt dann die reine Säure zurück. Im Uebrigen bezüglich des Nachweises siehe die folgenden Paragraphen.

Butinsäure $C_{40}H_{40}O_4$ hat HEINTZ eine Säure genannt, die sich in der Butter findet und durch fractionirte Fällung isolirt wird.

Hyänasäure ist eine fette Säure von CARIUS genannt, die sich in der Fettmasse in den Analdrüsen einer Hyäne neben Palmitinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden fand. Sie ist schwer löslich in kaltem, und leicht löslich in heissem Alkohol, scheidet sich beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung in Körnern mikroscopischer Nadeln aus. Sie schmilzt bei 77 bis 78^0. In den meisten Eigenschaften stimmt sie mit der Stearinsäure überein. Sie zeigt die Zusammensetzung $C_{50}H_{50}O_4$ Von den andern Säuren wurde sie durch fractionirte Fällung getrennt.

Untersuchung von Flüssigkeiten auf einen Gehalt an Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. bis zur Caprinsäure; Trennung dieser Säuren von einander.

70. Die flüchtigen fetten Säuren von niedrigerem Moleculargewicht als die Caprinsäure lassen sich durch Destillation von den nicht flüchtigen Körpern trennen. Harn oder Schweiss kann man ohne Weiteres mit verdünnter Schwefelsäure versetzt behufs dieser Trennung der Destillation unterwerfen; eiweissreiche Flüssigkeiten, wie die der Gewebe und Blut, müssen zunächst durch Ausfällung der Albuminstoffe für diese Destillation vorbereitet werden. Blut ist mit mindestens dem doppelten Volumen Wasser verdünnt im

lose verkorkten Kolben auf dem Wasserbade zur völligen flockigen Coagulation zu erhitzen, unter allmählichem Zusatze von gerade hinreichender Quantität verdünnter Schwefelsäure. Man filtrirt dann ab, presst das Coagulum aus, übersättigt die klare Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, dampft fast zur Trockne ab, übergiesst den breiigen Rückstand mit mindestens dem vierfachen Volumen Alkohol, rührt gut um, filtrirt, verdunstet die alkoholische Lösung im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser und destillirt schnell nach Zusatz überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure. Gewebsflüssigkeiten werden ohne Weiteres zur Coagulation in bedeckten Gefässen erhitzt, nöthigenfalls unter Zufügen von ein Wenig Schwefelsäure, man filtrirt dann und behandelt das Filtrat in gleicher Weise wie das Blutextract. Fäces extrahirt man zunächst mit Alkohol, filtrirt, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, dampft zur Trockne ab und destillirt den Rückstand in Wasser gelöst mit verdünnter Schwefelsäure.

Man setzt in allen Fällen die Destillation so lange fort, bis die Masse in der Retorte sehr concentrirt geworden ist und sich Nebel darin zu bilden beginnen (riecht der Rückstand noch stark nach fetten Säuren, so fügt man Wasser hinzu und destillirt wieder ab).

Die bei diesen Destillationen erhaltenen Flüssigkeiten können die oben genannten fetten Säuren von der Ameisensäure bis zur Caprylsäure enthalten, von der Caprinsäure und Laurinsäure gehen nur geringe Mengen über.

1. Um den Ueberschuss des Wassers im Destillate zu entfernen, neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, filtrirt, entfernt aus dem Filtrate den Alkohol durch Verdunsten im Wasserbade und löst den Rückstand in wenig Wasser.

2. Eine Probe dieser Flüssigkeit versetzt man mit einer sehr geringen Menge verdünnter Schwefelsäure, fügt einige Tropfen Silbersalpeterlösung hinzu und erhitzt zum Kochen. Tritt eine Reduction von Silber ein, so ist Ameisensäure zugegen.

3. Ist keine Ameisensäure in der Flüssigkeit, so kann man ohne Weiteres mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung in einer zweiten Probe auf Essigsäure prüfen, war sie dagegen vorhanden, so ist sie in der zweiten Probe der in 1. erhaltenen Salzlösung nach Zusatz von ein Wenig Schwefelsäure durch Kochen mit etwas Quecksilberoxyd zu entfernen, die Flüssigkeit dann durch

etwas kohlensauren Kalk heiss zu neutralisiren, zu filtriren und nun nach §. 64. mit Eisenchlorid auf Essigsäure zu prüfen.

4. Die ganze übrige in 1. erhaltene Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit stehen gelassen; haben sich dann ölige Tropfen oder eine flockige Masse an der Oberfläche abgeschieden, so fügt man (zur Lösung von etwa mit ausgeschiedener Baldriansäure) noch etwas Wasser hinzu und hebt entweder, wenn dies ausführbar ist, die öligen Tropfen mit einer Pipette ab, oder filtrirt durch ein mit Wasser benetztes kleines Filter.

5. Das klare in 4. erhaltene Filtrat wird der Destillation unterworfen und das Destillat mit getrocknetem Chlorcalcium bis zur Sättigung versetzt. Scheiden sich ölige Tropfen ab, so können diese aus Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure und etwas Capronsäure bestehen. Man giesst jetzt Aether hinzu, schüttelt gut um, giesst nach einiger Zeit die klare ätherische Lösung ab, schüttelt sie mit überschüssigem Barytwasser, leitet dann Kohlensäure bis zur neutralen Reaction der wässrigen Flüssigkeit hindurch, verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit warmem Wasser, filtrirt vom kohlensauren Baryt ab, verdunstet die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen und lässt zur Krystallisation stehen. Hat sich eine Krystallkruste gebildet, so giesst man die noch übrige Flüssigkeit von derselben ab und verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne.

Am Löslichsten ist der propionsaure Baryt, am Wenigsten löst sich das buttersaure Salz.

Hat man hinreichende Quantität der Säuren, so kann man durch mehrfaches Abgiessen der noch restirenden Lösung von den gebildeten Krystallen (fractionirte Krystallisation) eine ziemlich gute Trennung der Salze der Säuren von einander erreichen. Meist aber werden nicht alle 3 Säuren zusammen in einer Flüssigkeit gefunden werden, das Material sparsam sein, und es ergiebt dann das einmalige Abgiessen der Mutterlauge von den gebildeten Krystallen, Trocknen der Mutterlauge und der Krystalle für sich und weitere Untersuchung beider Barytsalze (siehe unten) die Sicherheit darüber, welche von jenen Säuren man vor sich hat.

6. Die in 5. erhaltene, von der Propionsäure, Buttersäure u. s. w. befreite wässrige Lösung wird nun der Destillation unterworfen. Das Destillat kann dann Ameisensäure, Essigsäure und nur Spuren der Propionsäure u. s. w. enthalten. Nachdem durch Kochen mit etwas Quecksilberoxyd die etwa vorhandene Ameisensäure zerstört ist, sättigt man das Destillat mit Barytwasser, leitet Kohlensäure bis zur neutralen Reaction hierdurch, erhitzt zum Kochen, filtrirt, dampft das Filtrat zur Krystallisation ein.

7. Die in 4. erhaltenen öligen Tropfen oder Flocken werden in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit überschüssigem Barytwasser gut in einer Flasche geschüttelt, dann Kohlensäure bis zur neutralen Reaction hindurch geleitet, nach Hinzufügen von noch mehr Wasser zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Das Filtrat kann capron-, capryl-, vielleicht auch etwas caprinsauren Baryt enthalten. Man engt dasselbe auf dem Wasserbade ein Wenig ein, und lässt kalt darauf einige Zeit stehen. Der capronsaure Baryt scheidet sich zunächst aus, man filtrirt ihn ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und verdunstet nun die Filtrate auf ein kleines Volumen. Es krystallisirt dann beim Stehen zunächst der caprylsaure Baryt, beim Verdunsten der letzten Flüssigkeit krystalisirt auch der capronsaure Baryt aus. Hinsichtlich der Löslichkeitsverhältnisse vergl. §. 68.

71. Von den auf die beschriebene Weise erhaltenen Barytsalzen werden dann Proben von 0,3 bis 2,0 grm. Gewicht ungefähr im gewogenen Porcellan- oder Platintiegel bei 130° getrocknet, gewogen, dann allmählich erhitzt, schliesslich bis zum völligen Verschwinden der Kohle. Nach dem Erkalten wird der rückständige kohlensaure Baryt mit verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung gleich im Tiegel mit verdünnter Schwefelsäure völlig gefällt, auf dem Wasserbade digerirt, durch ein kleines dichtes Filterchen filtrirt, ohne viel Auswaschen das Filterchen getrocknet und mit dem schwefelsauren Baryt in dem vorher benutzten Tiegel verbrannt bis der Rückstand völlig weiss ist, erkalten lassen und gewogen. Die im Anhange befindliche Tabelle II. lässt mit dem gefundenen schwefelsauren Baryt leicht und schnell den Baryt berechnen, welcher in der verbrannten Salzportion enthalten war.

Nach ihren obigen Formeln geben:

100	Gew.-Thl.	Essigsaurer	Baryt	53,80	Gew.-Thl.	Barium.	
„	„	„ Propionsaurer	„	48,41	„	„	„
„	„	„ Buttersaurer	„	44,05	„	„	„
„	„	„ Baldriansaurer	„	40,41	„	„	„
„	„	„ Capronsaurer	„	37,33	„	„	„
„	„	„ Caprylsaurer	„	32,39	„	„	„
„	„	„ Caprinsaurer	„	28,60	„	„	„

So umständlich und doch ungenügend diese Bestimmungen sind, dies lässt sich nicht leugnen, so wenig bieten die bis jetzt bekannten chemischen Eigenschaften dieser Säuren andere Anhaltspuncte, um sie von einander zu unterscheiden und man sieht sich in allen

Fällen, wo das Material auch zu diesen Untersuchungen nicht ausreicht, allein darauf beschränkt, mit einiger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der einen oder anderen Säure oder Säuregruppe nach dem Geruche der in 1. erhaltenen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit und nach dem Eintritt oder Nichteintritt einer Fällung in 4. und 5. zu urtheilen. Am Schlechtesten characterisirt ist die Essigsäure durch die angegebene Reaction gegen Eisenchlorid in 3.; ihr Vorkommen im thierischen Organismus ist auch am Wenigsten gesichert, mit Ausnahme der Flüssigkeit des Darmcanals, die sie oft in grosser Menge enthalten und reichliches Barytsalz in 6. des obigen Ganges geben.

Bei der Untersuchung des Harns kann es sich ereignen, dass Benzoësäure in das Destillat übergeht, welche dann besonders die Gruppe der Capron-, Capryl-, Caprinsäure verunreinigen würde, wenn Glieder derselben vorhanden sind.

Aufsuchung und Trennung der Palmitinsäure, Stearinsäure.
(Laurin-, Myristin-, Butinsäure.)

72. Bei der Destillation wässriger Flüssigkeiten mit Schwefelsäure gehen Palmitinsäure und Stearinsäure nicht in bemerkbaren Quantitäten über, da diese Säuren aber in Wasser und verdünnter Säure unlöslich, in Aether leicht löslich sind, so lassen sie sich leicht vom grössten Theile der mit ihnen in thierischen Flüssigkeiten zusammen auftretenden Stoffe trennen. Man schüttelt entweder, wenn man auf die freien Säuren untersuchen will, die hinreichend concentrirten Flüssigkeiten, oder breiigen Massen, oder fein pulverisirten, festen Stoffe mit Aether, lässt einige Zeit stehen und giesst dann die Aetherlösung ab, oder man fügt, wenn man auf die an Basen gebundene Palmitinsäure und Stearinsäure prüfen will, vor dieser Behandlung verdünnte Schwefelsäure zu der zu untersuchenden Masse und schüttelt nun mit Aether u. s. w. Die klare Aetherlösung schüttelt man in einer Flasche mit etwas Natronlauge, giesst dann nach einiger Zeit den Aether ab, wäscht die Lauge noch einige Male zur Entfernung der Fette, die etwa im Aetherextracte enthalten sind, mit etwas Aether, erwärmt dann die Lauge auf dem Wasserbade zur Entfernung des in derselben gelösten Aethers und übersättigt dann mit Salzsäure.

Palmitinsäure, Stearinsäure, so wie die ihnen in der obigen Reihe (vergl. §. 63.) zunächst stehenden Säuren werden auf diese Weise ausgefällt. Um die Säure gut abzuscheiden, erhitzt man

die Flüssigkeit zum Kochen, filtrirt nach dem Erstarren der Säure beim Erkalten der Flüssigkeit ab.

Man prüft nun den Schmelzpunct des erhaltenen Säuregemisches, indem man dasselbe wieder zum Schmelzen erhitzt und die Kugel eines guten Thermometers in die geschmolzene Masse eintaucht, so dass sie sich mit der öligen Masse überzieht. Man füllt dann einen Glaskolben bis zum Halse mit klarem Wasser, setzt denselben auf ein Wasserbad und hängt obiges Thermometer so auf, dass die Kugel mit dem zu prüfenden Säuregemische etwa in der Mitte des Kolben im Wasser sich befindet, erhitzt allmählich das Wasserbad und beobachtet, bei welcher Temperatur das Schmelzen und dann wieder beim Erkalten die Erstarrung eintritt (vergl. §. 70. Tabelle der Schmelzpuncte).

Dieser Gang der Untersuchung erleidet weitere Complication, wenn die untersuchten Substanzen Cholalsäure, Lithofellinsäure oder Oelsäure enthielten, da diese Säuren dann auch im obigen Säuregemische enthalten sein werden. Um nun auch von diesen Stoffen Palmitinsäure und Stearinsäure zu trennen, schüttelt man die ätherische Lösung der Säuren mit überschüssigem Barytwasser gut zusammen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kochendem Wasser mehrmals aus, zuletzt mit warmem Weingeist, zerlegt das rückständige Barytsalz mit Salzsäure, wäscht mit Wasser gut aus und erhält als Rückstand das Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure, wenn überhaupt beide vorhanden sind. Nach der Bestimmung des Schmelzpunctes, die mit der geschmolzenen Masse in der oben beschriebenen Weise ausgeführt wird, löst man in heissem Alkohol, fügt zur Sättigung der Säure hinreichende Lösung von kohlensaurem Natron hinzu und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab, erhitzt noch im Luftbade auf 130^0 und extrahirt dann den fein gepulverten Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol und filtrirt heiss. Diese Lösung palmitinsauren und stearinsauren Natrons wird nun fractionirt gefällt; man erhitzt nämlich dieselbe wieder auf dem Wasserbade bis nahe zum Sieden, fügt dann zunächst 1 bis 2 Tropfen Lösung von Chlorbarium oder von essigsaurem Baryt hinzu, filtrirt schnell, erhitzt das Filtrat wieder zum Sieden, fügt eine neue kleine Portion Barytsalzlösung hinzu und filtrirt heiss durch ein anderes Filterchen und fährt in dieser Weise fort, bis ein neuer Zusatz von Barytsalz zur alkoholischen Lösung keinen weiteren Niederschlag giebt.

Der erste Barytniederschlag kann etwas kohlensauren Baryt enthalten; die übrigen Niederschläge untersucht man nach dem

Waschen mit warmem Alkohol und Trocknen bei 120° in derselben Weise auf ihren Barytgehalt, wie es im vorigen §. für die Barytsalze der anderen Glieder der Gruppe der fetten Säuren angegeben ist. Es enthalten nach den Formeln:

100 Gew-Thle. Palmitinsaurer Baryt 21,17 Gew-Thle. Barium.
„ „ „ Stearinsaurer „ 19,49 „ „ „

Steht nicht soviel Material zu Gebote, um die angegebenen Untersuchungen auszuführen, so kann man durch das Verhalten der mit Aether extrahirten Substanzen gegen Alkalilauge und Säuren, Schmelzung beim Erwärmen und Krystallisation wohl mit Wahrscheinlichkeit ein Gemisch beider Säuren erkennen, aber man weiss nichts über die Zusammensetzung desselben.

Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$.

72. Die Oelsäure findet sich gebunden an Glycerin in allen Fetten des thierischen Körpers, kommt aber wohl kaum im freien Zustande oder an Alkali gebunden an anderen Orten vor als im Dünndarminhalte und dem Chylus; auch an diesen Orten ist sie noch nicht im verseiften Zustande nachgewiesen.

Zur Darstellung eignet sich das unten bezüglich ihres Nachweises angegebene Verfahren.

Die reine Oelsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine farb- geschmack- und geruchlose ölige Flüssigkeit, die bei + 4° zu einer Krystallmasse erstarrt. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether, Chloroform. In Berührung mit Sauerstoff nimmt sie bald saure Reaction an (die reine Säure reagirt neutral) und schmeckt und riecht dann nach ranzigem Fette. Die Verbindungen der Oelsäure mit Alkali sind löslich in Wasser oder Alkohol, nicht löslich in concentrirter Alkalilauge oder Salzlösungen; die Natronverbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht zerfliesslich, wohl aber die Kaliverbindung; auf dieser Differenz der Eigenschaften beruht die Verschiedenheit der Kali und Natronseifen. Die wässrige Lösung der Alkaliverbindungen wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt, der weisse zähe Niederschlag, ölsaures Bleioxyd, welcher die zähe klebrige Beschaffenheit der Bleipflaster bedingt, ist löslich in Aether, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Beim schnellen Erhitzen für sich oder mit einem Ueberschusse an Aetzkali giebt die unzersetzte Oelsäure Sebacylsäure, welche durch heisses Wasser aus dem Rückstande gelöst, heiss filtrirt, nach dem Erkalten der concentrirten Lösung sich in seidenglän-

zenden blättrigen Nadeln abscheidet, die sich in Alkalilauge leicht lösen.

Durch Einleiten von salpetriger Säure wird die Oelsäure bald fest unter Bildung der ihr isomeren, bei 45^0 schmelzenden Elaïdinsäure.

Mit Kalihydrat zum Schmelzen vorsichtig erhitzt zerlegt sich Oelsäure in Palmitinsäure und Essigsäure.

Zum Nachweise der Oelsäure kann man in gleicher Weise zunächst verfahren, wie es für die Palmitin- und Stearinsäure im vorigen §. angegeben ist. Man neutralisirt durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge, schüttet den Aether ab, wäscht die Lauge noch mit einigen Aetherportionen, leitet dann Kohlensäure zur Sättigung des freien Alkali ein, dampft zur Trockne ab, extrahirt den Rückstand mit heissem Alkohol, filtrirt, fällt die alkoholische Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, dampft das Ganze zur Trockne ein und extrahirt den Rückstand mit Aether, welcher nur das ölsaure Bleioxyd aufnimmt. Man filtrirt die ätherische Lösung ab, schüttelt sie mit verdünnter Salzsäure in einem mit Kohlensäure vorhergefüllten Gefässe, giesst dann die ätherische Lösung der Oelsäure ab und destillirt aus einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben den Aether ab.

Das Verhalten gegen Bleioxyd, wie es die Darstellung ergiebt, ebenso das Verhalten der gewonnenen öligen Säure gegen salpetrige Säure characterisirt die Oelsäure hinlänglich, ebenso die Veränderung derselben an der atmosphärischen Luft.

Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$.

73. Die Benzoësäure findet sich im Harne vieler pflanzenfressender Thiere (Pferde, Wiederkäuer, Pachydermen), wenn derselbe besonders in der Wärme einige Zeit gestanden hat; sie entsteht während des Stehens durch eine Art Gährung aus Hippursäure. Der menschliche Harn liefert unter gleichen Verhältnissen meist geringe Mengen von Benzoësäure. Nach sehr reichlichem innerlichen Gebrauche von Benzoësäure soll auch ein Theil derselben unverändert in den Harn übergehen.

Man stellt die Benzoësäure entweder durch vorsichtige Sublimation aus dem Benzoëharze oder durch Gährung oder Kochen von Hippursäure mit Salzsäure dar (vergl. §. 114).

Sie bildet, besonders die sublimirte Säure, grosse langgestreckte, dünne, farblose Tafeln von rechteckiger Form, oft sind eine oder zwei Ecken durch seitlich aufgesetzte Flächen abgestumpft. Durch

Ausfällung aus Flüssigkeiten erhält man meist schlecht begrenzte Krystalle. Sie schmelzen bei 120° und diese Flüssigkeit destillirt unzersetzt bei 239°. Die Dämpfe der Benzoësäure reizen die Schleimhäute der Nase und des Mundes. Sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ihre Lösungen reagiren stark sauer. Ihre Verbindungen mit Alkalien oder Magnesia sind leicht löslich in Wasser, etwas schwerer lösen sich die Verbindungen mit alkalischen Erden oder den Oxyden schwerer Metalle; Benzoësaures Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul sind unlöslich in Wasser. Benzoësaures Ammoniak verliert an der Luft Aetzammoniak und verwandelt sich in saures Salz; die einbasische Benzoësäure verhält sich hierbei wie die Essigsäure u. s. w. Mit neutraler Lösung von Eisenchlorid geben neutrale benzoësaure Salze einen voluminösen hellbraunen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie langsam zersetzt, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht angegriffen. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht sie in Nitrobenzoësäure über, die sich der Benzoësäure sehr ähnlich verhält. Mit überschüssigem Alkali erhitzt zerlegt sie sich in Benzol und Kohlensäure.

Dampft man wässrige Lösung von freier Benzoësäure ab, so verflüchtigt sich viel Benzoësäure mit den Wasserdämpfen. Wenn man Benzoësäure mit etwas Salpetersäure in einer kleinen Porcellanschale kochend eindampft und den Rückstand dann stärker erhitzt, so entwickelt sich Geruch nach Bittermandelöl oder Nitrobenzol. Es ist für diese Probe keine vorherige Reinigung der Benzoësäure erforderlich.

Wegen der Flüchtigkeit der Benzoësäure dürfen Flüssigkeiten z. B. Harn, welche auf dieselbe untersucht werden sollen, nicht eingedampft werden, so lange sie sauer reagiren; man neutralisirt oder übersättigt sie daher vor dem Eindampfen mit kohlensaurem Natron. Den syrupartigen Verdampfungsrückstand der Flüssigkeiten extrahirt man dann mit Aether, um Fette zu entfernen, giesst den Aether ab, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und schüttelt wieder mit einer neuen Portion Aether, giesst nach der Klärung dieselbe ab und wiederholt dieses Ausziehen mit Aether noch ein Paar Male. Diese sauren Aetherextracte hinterlassen nach dem Verdunsten Benzoësäure, falls dieselbe vorhanden ist, aber vielleicht verunreinigt mit Hippursäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, fetten Säuren insbesondere Palmitinsäure, Stearinsäure und viel-

leicht etwas Schwefelsäure. Milchsäure und Schwefelsäure entfernt man durch ein Paar Tropfen kaltes Wasser, mit denen man den Rückstand wäscht, den noch übrigen Rückstand erwärmt man mit Barytwasser, leitet Kohlensäure bis zur neutralen Reaction hindurch, filtrirt nach Aufkochen noch heiss und dampft zur Trockne ab. Extrahirt man den Rückstand mit siedendem Alkohol, so bleibt der bernsteinsaure Baryt ungelöst, während das benzoësaure und hippursaure Salz sich lösen. Das heiss filtrirte Alkoholextract liefert nach dem Verdunsten, Zusatz von Salzsäure, Stehenlassen für ein Paar Stunden, Waschen mit etwas Wasser die höchstens noch mit Hippursäure verunreinigte Benzoësäure und da die letztere leicht, die erstere schwer von Aether gelöst werden, ist es nicht schwierig Beide zu trennen. Durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser erhält man sie in ziemlich guten Krystallen.

Die Form der Krystalle, die Flüchtigkeit, Fehlen des Stickstoffgehaltes geben weitere Erkennungsmittel. Beim Eindampfen mit Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes verhalten sich Hippursäure und Benzoësäure gleich.

Wenn man wässrige Flüssigkeiten, die freie Benzoësäure enthalten, der Destillation unterwirft, so geht die Benzoësäure, wenn sie nicht reichlich in der Lösung vorhanden ist, so allmählich über, dass man leider sie nicht durch Destillation gut von andern nicht flüchtigen Stoffen trennen kann.

Milchsäure $C_6H_6O_6$.

74. Man kennt zwei Milchsäuren, welche in der Zusammensetzung und vielen chemischen Eigenschaften gleich sind, aber geringe Unterschiede in ihren Salzen zeigen. Die eine wird gewöhnliche Milchsäure, die andere Para- oder Fleisch-Milchsäure genannt. Von letzterer kennt man das Vorkommen in der Muskelflüssigkeit vom Menschen und verschiedenen Wirbelthieren; auch in der Ochsengalle ist sie nachgewiesen. Die erstere findet sich im Magen- und Darminhalte und in gährenden diabetischen Harnen, im Uebrigen ist nicht nachgewiesen, ob die in geringer Menge in den Drüsensäften, im Harne und den Transsudaten enthaltene Milchsäure der ersten oder zweiten zuzurechnen sei. Die frische Milch enthält stets schon Milchsäure und beim Stehen der Milch bildet sich gewöhnliche Milchsäure reichlich und besonders bei Blutwärme schnell durch Zerlegung des Milchzuckers. Bei Osteomalacie ist Milchsäure in den Knochen, bei Puerperalfieber im Schweisse gefunden.

Die Milchsäuren sind beide bereits künstlich dargestellt und die gewöhnliche auf verschiedenen Wegen. Aus Aethylenverbindungen hat man Fleischmilchsäure, aus Aethylidenverbindungen die gewöhnliche Milchsäure erhalten, auch ist es gelungen, die erstere in die letztere umzuwandeln.

Die gewöhnliche Milchsäure stellt man durch Gährung von Rohrzuckerlösung mit saurer Milch und Zinkoxyd (zur Neutralisation der sich bildenden Milchsäure) zweckmässig dar. Das besonders bei warmer Temperatur reichlich gebildete und sich absetzende milchsaure Zinkoxyd wird in warmem Wasser gelöst, anhaltend Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, filtrirt, auf ein kleines Volumen verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt. Durch Verdunsten des Aetherextractes erhält man reine Milchsäure.

Die Fleischmilchsäure erhält man durch Extrahiren von feingehacktem frischen Fleische mit kaltem Wasser, Erhitzen des Extractes zum Sieden bis zur völligen Coagulation der Albuminstoffe, Filtration, Fällen des Filtrates mit Barytwasser im Ueberschusse, Eindampfen der vorher mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreiten und filtrirten Flüssigkeit zum Syrup und Extraction des letzteren mit Schwefelsäure und Aether. Beim Verdunsten des klar abgegossenen Aetherextractes bleibt die Fleischmilchsäure zurück, welche durch Auflösen in Wasser, Sättigung mit kohlensaurem Kalke im Sieden, Filtration und Fällung mit einer unzureichenden Menge Schwefelsäure oder Oxalsäure; Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Aether und Verdunsten des klar abgegossenen Aetherextractes rein gewonnen wird.

Ohne Gährung erhält man gewöhnliche Milchsäure durch Einwirkung von Salzsäure und Blausäure auf Aldehyd oder durch Zerlegung von Alanin mit salpetriger Säure.

Beide Milchsäuren stellen im reinen Zustande farblose, syrupöse Flüssigkeiten dar, die sich mit Wasser und Alkohol oder Aether in jedem Verhältnisse mischen. Die concentrirten Säuren haben sehr stark saure Reaction, wirken ätzend, verdünnt schmekken sie angenehm sauer. Sie sind geruchlos und unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht unzersetzt flüchtig. Erhitzt man sie auf 130°—140° und erhält auf dieser Temperatur, so verlieren sie Wasser und gehen in Dilactylsäure, auch wasserfreie Milchsäure genannt, $C_{12}H_{10}O_{10}$ über, die mit Wasser gekocht allmählich, beim Erhitzen mit Alkalilauge schnell in gewöhnliche Milchsäure übergeht. Durch trockne Destillation geht die Dilactylsäure in Lactid $C_6H_4O_4$ über, welcher bei etwa 250° siedet. Auch

Lactid geht mit Wasser oder Alkalien gekocht wieder in gewöhnliche Milchsäure über.

Beide Milchsäuren sind einbasisch; nur mit Zinnoxydul und mit Kupferoxyd kennt man Verbindungen, die der Forme $C_6H_4R_2O_6$ entsprechen, wenn R ein Atom jener Metalle bezeichnet. Sämmtliche einfachen milchsauren Salze sind in Wasser löslich, die meisten auch in Alkohol, das milchsaure Bleioxyd selbst in Aether. Die Alkalisalze krystallisiren nicht; die wichtigsten Salzverbindungen sind der milchsaure Kalk und das Zinksalz, da diese nicht allein behufs der Darstellung, sondern auch zur Unterscheidung beider Milchsäuren von einander Bedeutung haben. Beide Salze sind krystallisirbar, aber nur das Zinksalz bildet kleine gute Krystalle, vierseitige Säulen mit einer oder zwei schrägen Flächen am Ende, das Kalksalz bildet knollige Concretionen, welche aus sehr dünnen mikroskopischen Nadeln bestehen.

Das Kalksalz der gewöhnlichen Milchsäure besteht aus $C_6H_5CaO_6 + 5HO$ ist in siedendem Wasser oder Alkohol leicht löslich, $9^1/_2$ Theile kaltes Wasser lösen einen Theil des Salzes.

Der paramilchsaure Kalk entspricht krystallisirt der Formel $C_6H_5CaO_6 + 4HO$ enthält also weniger Krystallwasser, ist auch in Wasser weniger löslich als das Kalksalz der gewöhnlichen Milchsäure, ein Theil erfordert 12,4 Theile kaltes Wasser zur Lösung. Das gewöhnliche milchsaure Zinkoxyd $C_6H_5ZnO_6 + 3HO$ löst sich in 6 Theilen heissem oder 58 Theilen kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Das paramilchsaure Zinkoxyd $C_6H_5ZnO_6 + 2HO$ enthält wieder etwas weniger Krystallwasser, löst sich aber leichter in kaltem Wasser, nämlich in etwa 6 Theilen, und ebenso in 2,2 Theilen Alkohol.

Zur Trennung der Milchsäure von anderen Stoffen wird keine Methode sich besser eignen als die oben angegebene Darstellungsmethode der Fleischmilchsäure. Um zu unterscheiden, ob eine so dargestellte Säure die gewöhnliche oder die Fleischmilchsäure ist, stellt man das Kalk- und das Zinkoxydsalz dar, prüft deren Gehalt an Krystallwasser und die Löslichkeit in Wasser sowie in Alkohol. Bei 100^0 lassen sich beide Zinksalze ohne Zersetzung trocknen.

Oxalsäure $C_4H_2O_8$.

75. Die Oxalsäure ist bis jetzt nur als ungelöstes Kalksalz gefunden worden und zwar kommt dies letztere fast ausschliesslich in den Harnsedimenten vor. Im Harne des Menschen, der Pferde,

Schweine, Kaninchen ist fast stets etwas oxalsaurer Kalk zu finden, häufig bildet dieses Salz feste Concremente im Nierenbecken oder der Harnblase des Menschen, auch bei Schweinen, oder es nimmt nur Theil an der Bildung dieser Steine. Reichlich tritt der oxalsaure Kalk im menschlichen Harne bei gewissen chronischen Catarrhen der Harnblase auch anderer Schleimhäute auf. In der Gallenblase oder den Fäces ist seltener oxalsaurer Kalk gefunden.

Der oxalsaure Kalk $C_4Ca_2O_8 + 2\,HO$, das neutrale Salz der zweibasischen Oxalsäure, bildet sehr harte, meist mikroskopische Krystalle in der Form tetragonaler Octaeder, deren eine Axe etwas kürzer ist als die beiden anderen; die Krystalle sind stets farblos, Ecken und Kanten scharf ausgebildet. Zuweilen erscheint das Salz in der Form mikroskopischer rundlicher Knollen und dumbbells. Das Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, ebenso unlöslich in Ammoniak, kohlensauren Alkalien, fast ganz unlöslich in Essigsäure, löslich in verdünnten oder concentrirten Mineralsäuren, auch in Lösungen von phosphorsaurem oder harnsaurem Natron soll der oxalsaure Kalk etwas löslich sein. In Salzsäure gelöst giebt der oxalsaure Kalk beim Verdunsten der Lösung ein Doppelsalz von Chlorcalcium mit oxalsaurem Kalke, welches in grossen rhombischen Tafeln krystallisirt und sich beim Zusatz von Wasser zerlegt.

Beim starken Erhitzen wird oxalsaurer Kalk ohne Verkohlung in kohlensauren Kalk verwandelt.

Zum Nachweise des oxalsauren Kalkes muss man sich meist mit der mikroskopischen Untersuchung begnügen. Im Harne findet man ihn auch bei stark saurer Reaction, wenn man denselben einige Zeit stehen lässt und das vielleicht kaum erkennbare Sediment, oft nur eine schleimige Nebecula, unter das Mikroskop bringt. Die Krystalle vergrössern und vermehren sich dann gewöhnlich beim Stehen des Harnes für einige Tage. Die Form der Krystalle, ihre Unlöslichkeit in Ammoniak, in Essigsäure, Löslichkeit in Salzsäure dienen dann zur Erkennung. In Concrementen weist man den oxalsauren Kalk durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Fällen der abfiltrirten Lösung mit Ammoniak, Abfiltriren und Behandlung des Niederschlags mit Essigsäure nach. Den in Essigsäure unlöslichen körnigen oder feinpulverigen Niederschlag trocknet man, bringt ihn auf Platinblech, glüht schwach und prüft nach dem Erkalten, ob der Rückstand in Säuren auch in Essigsäure unter Aufbrausen löslich ist und die Lösung durch oxalsaures Ammoniak gefällt wird.

Findet sich somit in diesem Glührückstande kohlensaurer Kalk, so war oxalsaurer Kalk in der zu prüfenden Substanz.

Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$.

76. Die Bernsteinsäure ist nur in sehr geringer Quantität in verschiedenen Flüssigkeiten: Safte der Milz, Thymus, Thyreoidea, Hydroceleflüssigkeit und besonders in dem Inhalte der Echinococcusbälge gefunden. Sie bildet farblose vierseitige Nadeln oder sechsseitige Tafeln, die bei 180° schmelzen und bei 235° unter theilweiser Zerlegung in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid sich verflüchtigen. Schon beim Erhitzen auf 120° entwickeln sich Nebel von sublimirender Bernsteinsäure. Das Sublimat der Bernsteinsäure bildet weisse Nebel, welche eingeathmet heftig zum Husten reizen, eigenthümlich schmecken und riechen. Die Bernsteinsäure ist ziemlich leicht löslich in Wasser, 1 Theil in 25 Thl. Wasser besonders in heissem Wasser, weniger löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether. Mit Kali geschmolzen giebt sie Oxalsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt liefert sie Essigsäure. Ihre Salze sind mit Ausnahme der Alkaliverbindungen schwer löslich in Wasser oder Alkohol; auch die Alkaliverbindungen sind in Alkohol fast unlöslich. Neutrales Eisenchlorid bringt in neutralen Lösungen bernsteinsaurer Salze einen in kaltem Wasser unlöslichen braunen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd hervor. Bernsteinsaure Magnesia und bernsteinsaures Manganoxydul sind in Wasser leicht löslich.

Geringe Mengen von Bernsteinsäure kann man aus thierischen Flüssigkeiten nach Entfernung der Albuminstoffe durch Schütteln des eingedampften Rückstandes mit nicht zu wenig Salzsäure haltigen Aether, Abgiessen des Aetherextractes und Verdunsten zur Krystallisation abtrennen. Etwa zugleich extrahirte Benzoësäure oder Milchsäure sowie fette Säuren können durch ein Paar Tropfen Aether, in denen sie sich leicht lösen, schnell entfernt werden. Die zurückbleibenden Krystalle werden in heissem Wasser gelöst, kohlensaure Magnesia oder kohlensaures Maganoxydul so lange eingetragen, als Lösung erfolgt, zum Kochen erhitzt, filtrirt und das Filtrat mit Eisenchlorid geprüft.

Cholalsäure $C_{48}H_{40}O_{10}$.

77. Spuren von Cholalsäure finden sich im Inhalte des Dünndarmes, reichlichere Quantitäten im Dickdarminhalte und den Excrementen von Menschen, Rindern, Hunden, im icterischen Harne

sind oft geringe Mengen davon nachweisbar: Sie wird aus Glycocholsäure oder Taurocholsäure durch Einwirkung von Säuren oder Alkalilauge im Sieden oder durch Fäulniss der jene Säure enthaltenden Galle gebildet. Man stellt sie durch Kochen der Galle mit starker Kalilauge oder heiss gesättigtem Barytwasser 12 bis 24 Stunden lang, Ausfällen durch Salzsäure, Waschen mit Wasser, Auflösen in etwas Alkalilauge, Zusatz von Aether, Ausfällen durch Salzsäure und Stehenlassen für einige Tage dar. Durch den Aetherzusatz wird sie krystallinisch. Man giesst den Aether ab, presst die Masse aus, löst in heissem Alkohol, fügt etwas Wasser hinzu, so dass kaum eine Trübung entsteht und lässt erkalten; sie scheidet sich dann in tetraedrischen Krystallen ab.

Die Cholalsäure ist im amorphen und im krystallisirten Zustande bekannt. Sie krystallisirt aus der Lösung der amorphen Säure in Aether in vierseitigen Säulen mit 2 Pyramidenflächen am Ende jederseits, aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sie sich in tetragonalen Octaedern oder meist Tetraedern aus. Die aus Aether erhaltenen Krystalle enthalten 2 Atome, die aus Alkohol erhaltenen 5 Atome Krystallwasser. Die Krystalle sind luftbeständig, wenn auch die aus Alkohol erhaltenen bald trübe und undurchsichtig erscheinen. Sie sind farblos, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Die amorphe Säure ist wachsartig, lässt sich kneten, ist etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, in jedem Verhältnisse fast in Alkohol. Die Lösung in starkem Alkohol setzt bald Krusten von kleinen Prismen ab, welche die krystallisirte wasserfreie Säure darstellen. Die Cholalsäure löst sich leicht in Alkalilaugen und treibt beim Erhitzen mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung die Kohlensäure aus. Die Alkalisalze lösen sich in jedem Verhältnisse in Wasser, werden aber durch Aetzalkalien oder kohlensaure Alkalien ölartig, beim Erkalten krystallinisch erstarrend abgeschieden. In Alkohol sind die Alkalisalze nicht so leicht löslich und krystallisiren beim Abdampfen der Lösung aus. Das Barytsalz krystallisirt in feinen seidenglänzenden oft radial gestellten Nadeln, es löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol. Cholalsaures Bleioxyd und cholalsaures Silberoxyd sind unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol.

Durch Kochen mit Säuren oder Erhitzen auf 190°—200° zerfällt die Cholalsäure in Wasser und Dyslysin $C_{48}H_{36}O_6$; das Dyslysin ist unlöslich in Wasser, Alkohol, sehr wenig in Aether, ist es aber löslich in Cholalsäure oder cholalsauren Salzen; durch

Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird es wieder in Cholalsäure übergeführt.

Die Cholalsäure sowie ihre Salze zeigen rechtsseitige Circumpolarisation. Die spec. Drehung der wasserfreien krystallisirten Säure beträgt + 50°, die der 5 HO als Krystallwasser enthaltenden dagegen + 35° für gelbes Licht, die specif. Drehung der Alkalisalze ist nur in der alkoholischen Lösung unabhängig von der Concentration der Lösung und ist stets geringer als die der Säure. In der alkoholischen Lösung des Natronsalzes beträgt die spec. Drehung der Cholalsäure ($C_{48}H_{40}O_{10}$) nur + 31,4°.

Erhitzt man trockne Cholalsäure, so entwickeln sich nicht unangenehm aromatisch riechende Destillationsproducte.

PETTENKOFER's Gallenprobe.

78. In concentrirter Schwefelsäure löst Cholalsäure sich auf. Fügt man zu einer etwas Cholalsäure enthaltenden wässrigen Flüssigkeit im Probirglase ein wenig Rohrzucker und dann allmählich tropfenweise unter Umschütteln concentrirte Schwefelsäure, indem man durch Erwärmen oder Abkühlen in kaltem Wasser die Temperatur auf etwa 70° erhält, so tritt, wenn die zunächst gefällte Cholalsäure durch den weiteren Zusatz der Schwefelsäure wieder gelöst ist, und noch weiter Schwefelsäure zugesetzt wird, eine zuerst kirschrothe dann prachtvoll purpurrothe Färbung der Flüssigkeit ein, die sich nun unter allmählichem Dunklerwerden mehr in eine blaurothe Farbe im Verlaufe von etwa 8 Tagen umwandelt.

Anwesenheit von Albuminstoffen und solchen Körpern, die mit Schwefelsäure leicht sich zersetzen, sowie Anwesenheit von viel Farbstoffen beeinträchtigen die Reaction sehr.

Albuminstoffe geben mit concentrirter Schwefelsäure auch ähnliche Purpurfärbung, ebenso Amylalkohol und andere organische Körper.

Aus den Fäces oder Dickdarminhalte kann die Cholalsäure mit Alkohol vollkommen extrahirt werden. Man dampft das abfiltrirte Extract im Wasserbade unter Zusatz von etwas Essigsäure zum Syrup ab und zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus. Das Ungelöste übergiesst man mit Barytwasser, fügt noch Wasser hinzu unter Erwärmen, leitet dann Kohlensäure bis zur neutralen Reaction ein, erhitzt jetzt zum Sieden und filtrirt siedendheiss, kocht den Rückstand noch so lange mit Wasser aus, als dieses etwas löst, dampft die vereinigten heiss filtrirten Auszüge auf ein kleines Volumen ab, fügt erst etwas Aether nach dem Erkalten hinzu, da-

rauf Salzsäure, rührt gut um und lässt einige Zeit stehen, wobei der Aether verdunsten kann. Dann filtrirt man, wäscht die ausgeschiedene Cholalsäure mit etwas Wasser, löst sie in Alkohol, entfärbt nöthigenfalls mit Thierkohle, dampft auf ein kleineres Volumen ein und lässt dann zur Krystallisation einige Zeit stehen.

Die Krystallformen, die rechtsseitige Circumpolarisation der alkoholischen Lösung, die aromatischen Producte der trocknen Destillation und die PETTENKOFER'sche Probe geben dann Bestätigung für die Identität des erhaltenen Körpers mit der Cholalsäure.

Der Nachweis der Cholalsäure im icterischen Harne, sowie in der Galle wird bei der Betrachtung der Untersuchungsmethoden des Harns und der Galle im zweiten Theile besprochen werden.

Die Hyocholalsäure $C_{50}H_{40}O_8$ findet sich mit Glycin und Taurin gepaart in der Schweingalle, ist dagegen ohne diese Paarlinge noch nirgends aufgefunden. Sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, nicht in Wasser. Sie krystallisirt schwer in kleinen Warzen und ihre Alkalisalze werden wie Seifen durch concentrirte Salzlösungen gefällt. Beim Kochen mit Salzsäure giebt sie Hyodyslysin-$C_{50}H_{38}O_6$, welches dem Dyslysin sich sehr ähnlich verhält. Die Hyocholalsäure giebt die PETTENKOFER'sche Reaction.*)

Die Chenocholalsäure $C_{54}H_{44}O_8$ der vorigen in der Zusammensetzung homolog, wird durch der Taurochenocholsäure durch Kochen mit Barytwasser erhalten (vergl §. 116.) . Sie krystallisirt sehr schwer beim Stehen der alkoholischen mit Wasser versetzten Lösung, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether; die Lösungen reagiren sauer, die Säure giebt die PETTENKOFER'sche Reaction, wird durch Kalilauge gelöst, aber in concentrirter Kalilauge ist das Kalisalz nicht löslich. Das Barytsalz ist unlöslich in Wasser.**)

Lithofellinsäure $C_{40}H_{36}O_8$ bis jetzt nur in den seltenen orientalischen Benzoaren gefunden, die fast ganz aus dieser Säure bestehen. Man extrahirt sie aus den gepulverten Bezoaren mit kochendem Alkohol; aus der concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sie sich allmählich in Krusten stark glänzender, farbloser, harter Krystalle aus. Diese Krystalle stellen sehr spitzige Rhomboëder oder dreiseitige Säulen meist mit zugerundeten Flächen dar. Um sie zu reinigen, versetzt man die spirituöse Lösung der Säure mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, verdunstet zur Trockne, extrahirt mit absolutem Alkohol, filtrirt, verdunstet den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Chlorbarium. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, die Lösung darauf durch Abdampfen concentrirt, und dann Essigsäure

*) STRECKER und GUNDLACH Ann. d, Chem. u. Pharm. Bd. 62. S. 205.

**) HEINTZ und WISLICENUS, POGG. Ann. Bd. 108. S. 547.

hinzugefügt, so lange Niederschlag erfolgt. Die gefällte reine Lithofellinsäure wird nach dem Abfiltriren und Waschen mit Wasser in wenig siedendem Weingeist gelöst; nach dem Erkalten scheidet sie sich allmählich schön krystallisirt aus.

Die Krystalle schmelzen bei 205°, etwas darüber erhitzt, bleibt die Masse amorph. An der Luft stark erhitzt, giebt die Lithofellinsäure dieselben aromatischen Dämpfe, wie die Cholalsäure; sie giebt ferner sehr schöne PETTENKOFER'sche Reaction, besitzt sehr geringe rechtsseitige Circumpolarisation, ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol und krystallisirt unlöslich in Wasser, dagegen scheint die aus ihren Salzen eben abgeschiedene weiche amorphe Säure in Wasser etwas löslich zu sein. In Aether ist sie schwer löslich. Ihre Alkalisalze krystallisiren sehr schwer, das Barytsalz krystallisirt in feinen Nadeln beim Erkalten der heiss concentrirten wässrigen Lösung. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, werden aber durch Aetzalkali, kohlensaures Alkali oder andere Salze aus der concentrirten heissen Lösung in öligen Tropfen ausgeschieden. Durch Kochen mit starker Säure oder Alkalilauge werden amorphe Substanzen gebildet.

Zum Nachweise der Lithofellinsäure können besonders die Krystallformen, der hohe Schmelzpunct, die aromatischen Destillationsproducte, die PETTENKOFER'sche Reaction, das Verhalten der Alkali- und Barytsalze dienen.

Phenylsäure $C_{12}H_6O_2$.

79. Die Phenylsäure auch Carbolsäure, Phenylalkohol genannt und identisch mit dem meisten käuflichen Kreosot, ist ein im reinen Zustande farbloser in langen Nadeln krystallisirter Körper, der bei 35° schmilzt und bei 188° siedet. Ein geringer Wassergehalt der Säure bewirkt, dass sie bis unter 0° flüssig bleibt, es ist deshalb schwer die krystallisirte Säure in kleinen Mengen zu bekommen. In Wasser löst sie sich schwer, mit Alkohol oder Aether mischt sie sich in jedem Verhältnisse, besitzt den bekannten eigenthümlichen Geruch des Kreosot, wirkt ätzend und Eiweiss coagulirend. Sie ist eine so schwache Säure, dass ihre Salze schwer zu erhalten sind, und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. In Aetzkali löst sie sich reichlich auf, nicht aber in Lösungen kohlensaurer Alkalien. Beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd giebt sie Reduction zu Metall. Eine wässrige Lösung von Phenylsäure zeichnet sich ferner durch zwei Reactionen aus. 1. Sie giebt mit Eisenchlorid eine bläulich violette

Flüssigkeit. 2. Taucht man einen Fichtenspahn in wässrige Lösung von Phenylsäure, dann in verdünnte Salzsäure und bringt ihn dann in directes Sonnenlicht, so wird er bald grünblau gefärbt und die Färbung erhält sich längere Zeit. Mit diesen beiden Reactionen ist man im Stande sehr geringe Quantitäten von Phenylsäure nachzuweisen.

Die Phenylsäure, die aus den Producten der trockenen Destillation, besonders der Steinkohlen gewonnen wird, erhält man auch in geringer Menge, wenn man Kuhharn mit Kalkmilch zum Kochen erhitzt, filtrirt, auf $^1/_8$ des ursprünglichen Volumen abdunstet und den Rückstand mit verdünnter Salzsäure versetzt, nach Abscheiden der Hippursäure der Destillation unterwirft. Sättigt man das rectificirte Destillat mit kohlensaurem Natron, so werden die fetten Säuren, Benzoësäure und Salzsäure an Natron gebunden, durch Schütteln mit Aether kann man dann die Phenylsäure noch verunreinigt mit der im Folgenden abzuhandelnden Taurylsäure abtrennen und durch Verdunsten des Aethers gewinnen. Eine gute Trennungsmethode von der Taurylsäure besitzt man noch nicht. Im Uebrigen vergl. das bei der Taurylsäure Angegebene.

Die Taurylsäure noch unvollkommen bekannt ist bis jetzt nur im Harne und zwar, wenn auch in sehr geringer Menge, doch noch am reichlichsten im Kuhharne neben der Phenylsäure und den folgenden Säuren gefunden worden. Noch geringere Mengen scheinen sich im Menschenharne von dieser Säure zu befinden. Man stellt sie aus diesen Flüssigkeiten mit der Phenylsäure und den folgenden zusammen dar. Städeler*), welcher allein die Taurylsäure und die folgenden Säuren untersucht hat, auch das Vorkommen der Phenylsäure im Harne zunächst sicherstellte, hat für sie die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$ gefunden, wonach sie homolog der Phenylsäure, isomer mit dem Benzalkohol, Anisol und der Cresylsäure ist. Da sie nun einen höheren Siedepunkt als die Phenylsäure besitzt und an den Benzalkohol hier wohl nicht zu denken ist, so könnte sie vielleicht noch mit der erst später untersuchten Cresylsäure identisch sein. Ihre Eigenschaften sind denen der Phenylsäure hiermit übereinstimmend sehr ähnlich, doch giebt sie mit concentrirter Schwefelsäure eine feste krystallinische Verbindung, während die Cresylsäure damit behandelt flüssig bleibt.

Städeler**) hat ferner in den Destillationsproducten des Kuhharns noch zwei Säuren aufgefunden, die er Damalursäure und Damolsäure genannt hat. Die letztere ist noch wenig untersucht. Beide treiben beim Behandeln mit kohlensaurem Natron die Kohlensäure aus und werden dadurch von Phenylsäure und Taurylsäure getrennt. Es wäre wohl nicht unmöglich, dass diese Säuren Gemenge fetter Säuren mit Benzoësäure darstellten, Für die Damalursäure ist die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$ gefunden.

*) Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 77, 18. 24.

**) a. a. O.

Alkohole.

Cetylalkohol $C_{32}H_{34}O_2$.

80. Im Wallrathe findet sich Cetylalkohol, auch Aethal genannt, in Verbindung mit fetten Säuren, besonders mit Palmitinsäure. Man stellt ihn daraus am Einfachsten durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, Fällen des Alkohol mit Wasser und öfteres Umkrystallisiren aus Aether oder Eisessig dar.

Der reine Cetylalkohol krystallisirt in dünnen blättrigen Tafeln, die bei 49°—50° schmelzen zu einer Flüssigkeit, die beim starken Erhitzen unzersetzt destillirt; in geringer Menge geht er schon beim Kochen mit Wasser über. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Beim andauernden Erhitzen mit Säuren verbindet er sich mit denselben zu Aetherarten und geht beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 220°—275° in Palmitinsäure über.

Cholesterin $C_{52}H_{44}O_2$.

81. In geringer Menge findet sich das Cholesterin gelöst im Blute und fast allen anderen Flüssigkeiten des menschlichen Körpers und zeigt ebenso bei Thieren sehr weite Verbreitung; auch in Pflanzensamen als Erbsen und Bohnen ist es aufgefunden. Wie es der Name dieses Stoffes ausdrückt, ist es zuerst in der Galle gefunden und zwar in der Galle eines jeden Thieres, hei welchem darauf untersucht ist. Bei Weitem die meisten Gallensteine bestehen der Hauptmasse nach, ein Theil derselben sogar ganz aus krystallisirtem Cholesterin und es findet sich dieser Körper krystallinisch abgeschieden in vielen alten Transsudaten und Cystenflüssigkeiten, besonders in Hydrocele, Ovarialcysten, Atherombälgen der Haut, den sog. atheromatösen Arteriengeschwüren, Eiter, Tuberkelmassen, Strumacysteninhalt. Reichlich ist es auch in der Marksubstanz des Gehirns und aller Nerven enthalten. Im Harne ist es höchst selten und in sehr geringer Menge gefunden, dagegen ist es ein normaler Bestandtheil der Fäces von Menschen und Thieren.

Man stellt das Cholesterin fast ausschliesslich aus Gallensteinen dar, welche man gepulvert mit siedendem Alkohol auszieht, siedend filtrirt; das aus der Lösung beim Erkalten krystallinisch abgeschiedene Cholesterin, wird noch zur Reinigung mit alkoholischer Kalilösung gekocht, durch Erkaltenlassen wieder abgeschieden, mit kaltem Alkohol und mit Wasser gewaschen, endlich in Alkohol und Aether gelöst und zur Krystallisation offen hingestellt.

Das reine Cholesterin krystallisirt aus der Lösung in wasserfreiem Aether, Chloroform oder Benzol, in wasserfreien feinen seideglänzenden Nadeln, aus kochendem Alkohol beim Erkalten in wasserhaltigen grossen rhombischen Tafeln, die besonders aus einer Mischung von Alkohol und Aether beim Verdunsten des letzteren sehr gross und schön werden. In trockner Luft werden diese Krystalle durch Verwittern schnell undurchsichtig; ihre Zusammensetzung ist $C_{52}H_{44}O_2 + 2HO$ Diese rhombischen Tafeln haben entweder 79° 30′ oder 87° 30′ als spitze Kantenwinkel. Während der Krystallisation zeigt sich oft Abrundung des stumpfen und Zuspitzung des spitzen Winkels, ja zuerst scheinen oft nur Nadeln zu entstehen, dann ungleichseitige Wetzsteinformen und diese gehen endlich in die obigen rhombischen Tafeln über. Die Krystalle sind oft so dünn, dass ihre Contouren nur bei sehr engem Diaphragma unter dem Mikroskope sichtbar werden.

Das trockene Cholesterin schmilzt bei 145° und destillirt im luftleeren Raume bei 360°. Es ist völlig unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und selbst concentrirten Alkalilaugen; auch in kaltem Alkohol ist es nicht löslich, dagegen löst es sich reichlich in siedendem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol, flüchtigen und fetten Oelen, weniger löslich ist es in den Lösungen gallensaurer (cholalsaurer, glyco- und taurocholsaurer) Salze, am Wenigsten in den wässrigen Lösungen der Seifen. Die Lösungen des Cholesterins drehen die Polarisationsebene nach links und zwar ist die spec. Drehung unabhängig vom Lösungsmittel, der Concentration und Temperatur für gelbes Licht = — 32°.

Kochen mit Aetzalkalilauge lässt es unverändert, aber beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es zerlegt. Concentrirte Salpetersäure bildet daraus zunächst Cholesterinsäure. In concentrirter Schwefelsäure wird es zu einer schön rothen Masse umgewandelt, die beim Zusatz von Wasser grün und dann gelb wird; es bilden sich durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure unter Abgabe von Wasser mehre isomere Kohlenwasserstoffe (Cholesteriline), ebenso wirkt glasige Phosphorsäure (Bildung der Cholesterone). Durch concentrirte Schwefelsäure und ein wenig Jod wird krystallisirtes Cholesterin bald violett, blau, grün und roth gefärbt. Dieses Verhalten bietet ein gutes mikroskopisches Erkennungsmittel für Cholesterinkrystalle.

Uebergiesst man Cholesterinkrystale mit concentrirter Schwefelsäure, zerreibt damit und fügt Chloroform hinzu, so erhält man eine blutroth bis violett gefärbte Lösung, die an der Luft

bald wieder farblos wird, indem das Roth in Violett, Blau, Grün übergeht. Rauchende Salpetersäure bewirkt dieses Farbenspiel fast momentan.

Dampft man auf einer Porcellanplatte (Tiegeldeckel) über freier Flamme eine sehr kleine Probe Cholesterin mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure ab, so erhält man einen gelben Fleck, der noch warm mit Ammoniak übergossen schön roth wird. Diese Probe gelingt gut, wenn man vorsichtig und nicht zu stark erhitzt.

Eine Probe Cholesterin mit einer eisenchloridhaltigen Salzsäure auf einem Porcellantiegeldeckel über freier Flamme verdunstet giebt eine erst röthliche, dann violette, mehr und mehr ins Bläuliche ziehende Färbung der ungelöst bleibenden Partikelchen. Diese Probe ist nur zu gebrauchen, wenn das Cholesterin bereits ziemlich rein ist, da man sonst keine deutliche Färbung in der angegebenen Weise erhält.

Das Cholesterin mit organischen Säuren andauernd erhitzt verbindet sich damit zu Aetherverbindungen, die schwer wieder zu trennen sind. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen sehr reichlich und scheidet sich beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen aus, die aus Cholesterin und Essigsäure $C_{52}H_{44}O_2$, $C_4H_4O_4$ bestehen. Durch Zusatz von Alkohol oder Wasser erhält man aus diesen Krystallen wieder Essigsäure und Cholesterin scheidet sich in den rhombischen Tafeln aus.

Durch Schütteln mit Aether lässt sich das Cholesterin festen Stoffen, die fein pulverisirt sind, sowie Flüssigkeiten gut entziehen. Nach Abgiessen und Verdunsten des Aethers kocht man den Rückstand mit alkoholischer Kalilauge, entfernt dann den grössten Theil des Alkohol durch Verdunstenlassen, bringt die mit Wasser versetzte rückständige Flüssigkeit in eine Flasche, schüttelt wieder mit Aether, welcher nach dem Abgiessen und Verdunsten das Cholesterin frei von Fetten und fetten Säuren zurücklässt. Man krystallisirt aus Alkohol und Aether um und prüft mittelst der oben angegebenen Reactionen. Zur Erkennung von Cholesterintafeln unter dem Mikroskope dienen besonders die Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten gegen Schwefelsäure und Jod.

Ambrain und Castorin.

Das Ambraïn bildet den Hauptbestandtheil der Ambra und wird daraus durch kochenden Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten des Extractes scheidet sich das Ambraïn krystallinisch aus. Es bildet zarte, farblose Nadeln, schmilzt bei 35°, ist unzersetzt flüchtig, löst sich nicht in Wasser dagegen in Alkohol, Aether, Oelen, wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert, beim Erhitzen mit Salpetersäure in eine krystallisirbare Säure umgewandelt.

Das Castorin findet sich in den verschiedenen Castoreumsorten in variablen Quantitäten. Man zieht es mit kochendem Weingeist aus, beim Erkalten scheidet sich zunächst Fett, dann Castorin aus und beim Verdunsten des Alkohols krystallisirt eine weitere Portion. Durch Umkrystallisiren ist es zu reinigen. Die Krystalle sind 4seitige Nadeln, unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser. In heisser Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich auf und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch aus. Durch Kali wird es nicht zerlegt.

Ambraïn und Castorin sind stickstofffrei, ihre Zusammensetzung jedoch nicht hinreichend bekannt auch ihre Eigenschaften wenig untersucht.

Glycerin $C_6H_8O_6$.

82. Das Glycerin, welches im freien Zustande wohl nur in Spuren im Inhalte des Dünndarms durch Einwirkung des pancreatischen Saftes auf Fette sich bilden mag, ist an Oelsäure und mehrere fette Säuren der Reihe $C_{2n}H_{2n}O_4$ gebunden, der allgemeinste Bestandtheil der Fette thierischen und pflanzlichen Ursprungs. Es bildet sich auch in geringer Quantität bei der alkoholischen Gährung des Traubenzuckers. Aus den Fetten wird es durch Verseifung gewonnen, durch Behandlung mit Bleioxyd in wässriger Lösung von fetten Säuren gereinigt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und die Lösung eingedampft, bis die Temperatur der Flüssigkeit 160° erreicht hat.

Das Glycerin stellt in reinem Zustande eine farblose, geruchlose, süssschmeckende, sehr hygroskopische, in Wasser oder Alkohol in jedem Verhältnisse lösliche, in Aether unlösliche, syrupöse Flüssigkeit dar. Seine Lösungen sind ohne Reaction auf Lakmus. Das Glycerin ist ein dreiatomiger Alkohol, kann also mit 1, 2 oder 3 Atomen einbasischer Säuren sich zu Aethern verbinden und auch Verbindungen mit Metallen oder Alkoholen eingehen. Man nennt die Verbindungen des Glycerins mit Säuren Glyceride, zu diesen gehören auch die Fette.

Das Glycerin lässt sich im luftleeren Raume bei 275°—280° unzersetzt destilliren, verflüchtigt sich in geringer Menge schon beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit den Wasserdämpfen. Es löst Kupferoxyd, Bleioxyd und andere Metalloxyde auf, auch fette Säuren, wie Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure sind darin etwas löslich. Erhitzt man trocknes Glycerin mit trocknen, organischen, einbasischen Säuren auf 200° im Glasrohre eingeschlossen längere Zeit, so verbinden sie sich unter Austritt von Wasser theilweise mit einander. Auf diese Weise können die natürlich vorkommenden Fette künstlich erhalten werden.

Verdünnte wässrige Lösungen des Glycerins mit Bierhefe längere Zeit bei 20⁰—30⁰ stehen gelassen geben Zerlegung des Glycerins unter Bildung von Propionsäure. Erhitzt man Glycerin mit wasserfreier Phosphorsäure oder saurem schwefelsaurem Kali, so bildet sich durch Zerlegung des Glycerins Wasser und Acroleïn oder Acrol $C_6H_4O_2$, eine äusserst stechend riechende, leicht flüchtige und sich an der Luft schnell oxydirende Flüssigkeit, welche auch Silberlösung schnell reducirt. Diese Zersetzungsweise, welche dem Glycerin eigenthümlich ist, dient neben dem Verhalten gegen Basen, neben dem süssen Geschmacke und der grossen Löslichkeit in Wasser oder Alkohol zur Erkennung des Glycerins.

Fette.

83. Die Fette finden sich bei Menschen und Thieren fast in allen Flüssigkeiten, nur nicht im Harne, in geringer Menge gelöst oder fein zertheilt, wie im Chylus, reichlich besonders in der Milch, dem Hauttalge und dem Chylus bei Fettfütterung. In den Geweben findet sich Ablagerung von Fetten in den Fettzellen physiologisch in bestimmter Verbreitung und pathologiseh kann fettige Infiltration jedes Organ betreffen. Die Fette, welche bei diesen letzteren pathologischen Processen abgelagert werden, sind keine anderen als die, welche wir im normalen Zustande, im panniculus adiposus u. s. w. von Menschen und Thieren und ebenso in den verschiedensten Früchten von Pflanzen finden.

Von den Fetten sind einige flüssig, andere krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur, sie sind nicht unzersetzt flüchtig beim Erhitzen, unlöslich in Wasser, meist auch unlöslich in kaltem, leicht löslich in kochendem Weingeiste, alle lösen sich leicht in Aether, Chloroform und flüchtigen Oelen, sie lösen sich auch gegenseitig auf, so stellen die gewöhnlichen Oele als Olivenöl eine Lösung von Stearin und Palmitin in Oleïn dar. Die Fette reagiren neutral gegen Lakmus, sind an sich farb- und geschmacklos, lösen viele Farbstoffe auf und erscheinen im thierischen Körper wohl immer gelb gefärbt.

Die natürlich in Thieren vorkommenden Fette sind wie das Glycerin selbst ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht. Etwas löslich sind Fette auch in Seifen-, in Eiweiss- oder Leimlösungen und besonders in Flüssigkeiten, welche Gallensäuren enthalten. Schüttelt man flüssige Fette mit schleimigen oder Eiweisslösungen,

so gehen sie in feine Zertheilung über, aus welcher sie nur langsam sich wieder zu einer Masse vereinigen (Emulsion). Durch Kochen mit Wasser werden die Fette kaum angegriffen, dagegen werden sie durch Kochen mit Aetzalkalilauge besonders in alkoholischer Lösung schnell verseift, d. h. in Glycerin und fette Säuren zerlegt, dieselbe Zerlegung bewirkt concentrirte Schwefelsäure oder Wasserdampf in das auf 220^0 erhitzte Fett eingeleitet. Beim Stehen der Fette in Berührung mit atmosph. Luft, Wasser und Metallen oder Eiweissstoffen werden sie allmählich zerlegt, sie werden ranzig, wie man sagt, indem sich leicht flüchtige fette Säuren bilden. Erhitzt man Fette auf sehr hohe Temperatur, so gehen fette Säuren und Acroleïn über, dessen Nase und Augen stark reizende Dämpfe sich schon in geringen Mengen leicht kenntlich machen.

Die wichtigsten natürlich vorkommenden Fette sind das Stearin, Palmitin und Oleïn.

Stearin oder Tristearin $C_{114}H_{110}O_{12}$ oder $C_6H_5 (C_{36}H_{35}O_2)_3 O_6$.

84. Das Stearin, bestehend aus 3 Atomen Stearinsäure und 1 Atom Glycerin weniger 3 Doppelatome Wasser, ist das festeste, am schwersten schmelzbare unter den bekannteren Fetten. Es ist in heissem Alkohol oder Aether schwerer löslich als die übrigen Fette und wird beim Erkalten jener Lösungen zuerst ausgeschieden, gewöhnlich in rectangulären Tafeln, seltener in rhombischen Prismen. Der eigentliche Schmelzpunct soll 63^0 sein, er wechselt jedoch je nach der Behandlung, welche das Stearin vorher erfahren hat, zwischen 53^0 und 66^0, ebenso wird es je nach der Intensität der vorhergehenden Erhitzung bei 51^0 oder schon bei 61^0 wieder fest.

Palmitin oder Tripalmitin $C_{102}H_{98}O_{12}$ od. $C_6H_5 (C_{32}H_{31}O_2)_3 O_6$.

Das Palmitin ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol oder Aether. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheiden sich feine Nadeln von Palmitin aus. Ist es mit Stearin gemischt, so scheiden sich aus den heissen Lösungen beim Erkalten Gemische (oder Verbindungen) von Palmitin und Stearin in Kugeln aus, welche aus radial um einen Punct gestellten Blättchen oder Nadeln, die oft grashalmartig gewunden erscheinen, bestehen. Diese Gemenge hielt man früher für ein besonderes Fett, welches Margarin genannt wurde. Wie das Stearin, so hat auch das Palmitin verschiedene Schmelz- und Erstarrungspuncte,

je nachdem es vorher behandelt war. 46°, 62°, 63° sind als Schmelzpuncte, 45° als Erstarrungspunct angegeben.

Oleïn (Trioleïn) $C_{114}H_{104}O_{12}$ oder C_6H_5 $(C_{36}H_{33}O_2)_3$ O_6.

In reinem Zustande ein farbloses, flüssiges Oel bei gewöhnlicher Temperatur. Es oxydirt sich leicht an feuchter Luft und färbt sich dabei gelb, ist leicht löslich in absolutem Alkohol oder Aether, weniger in kaltem Weingeiste. Das Oleïn löst Stearin und Palmitin reichlich auf und stellt in dieser Mischung die Hauptmasse der natürlichen Fette dar. Bei der trocknen Destillation giebt es ausser den Producten, welche auch andere Fette liefern, noch Sebacylsäure (Fettsäure).

Butyrin, Capronin, Caprylin und die andern derartigen Fette sind noch nicht hinreichend untersucht und man hat keine Methode, sie von den übrigen Fetten ohne Zerlegung zu trennen.

Trennung der Fette von anderen Körpern und Nachweis derselben.

85. Wegen ihrer Nichtflüchtigkeit, Unlöslichkeit in Wasser, Leichtlöslichkeit in Aether ist es im Ganzen nicht schwierig, die Fette von anderen Stoffen zu trennen.

In Flüssigkeiten suspendirte Fette kann man durch Schütteln der Flüssigkeiten mit Aether aufnehmen, aus Emulsionen z. B. Milch erhält man sie auf gleiche Weise, nachdem man der Emulsion etwas Natronlauge zugefügt hat. Die in den Flüssigkeiten gelösten Fette sowie die in Gewebstheilen eingeschlossene erhält man am Einfachsten, indem man die Flüssigkeit oder Gewebe auf dem Wasserbade trocknet, den Rückstand fein pulverisirt, mit Aether auszieht und das Ungelöste noch mit Alkohol auskocht. Der Alkoholextract wird heiss filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Die durch Verdunsten der Aetherauszüge erhaltenen Massen können ausser den Fetten noch fette Säuren und Cholesterin enthalten, auch Farbstoffe können sich darin befinden. Um die freien Säuren von den Fetten zu trennen, ist es zweckmässig, den Aetherrückstand mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron, welches nicht verseifend auf die Fette wirkt, einige Zeit zu kochen, dann zur Trockne abzudampfen, in etwas Wasser zu lösen und diese Lösung mit Aether zu schütteln. Fette und Cholesterin gehen in Lösung über. Um diese von einander zu trennen, kann man den Aetherextract der freiwilligen Verdunstung überlassen und nach dem

Auskrystallisiren vom Cholesterin abgiessen, doch gelingt diese Trennung nur unvollkommen. Besser gelingt der Nachweis, wenn man das Gemisch von Fetten und Cholesterin mit alkoholischer Kalilauge einige Zeit auf dem Wasserbade im Sieden erhält, dann den Alkohol durch Verdunsten verjagt, die rückständige Flüssigkeit mit Wasser sehr verdünnt und mit Aether schüttelt; das dann abgegossene Aetherextract enthält nur Cholesterin, wenn mit Wasser genügend verdünnt war.

Die Seifenlösung wird, ohne den letzten Rest des Aethers zu entfernen, mit verdünnter Schwefelsäure gut angesäuert und nun auf dem Wasserbade bis zum Verdunsten des Aethers erwärmt, die ausgeschiedenen Fettsäuren durch Filtration entfernt, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, auf dem Wasserbade zu kleinem Volumen eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Das filtrirte Alkoholextract enthält das Glycerin und Spuren von den schwefelsauren Salzen, die man durch Zusammenreiben des Verdampfungrückstandes mit Bleioxyd, Ausziehen der Masse mit etwas Wasser, Fällen mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Eindampfen zum Syrup trennen kann. Das zurückbleibende Glycerin wird durch den Geschmack, Lösung von Kupferoxydhydrat in demselben und die Bildung von Acroleïn beim Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure characterisirt.

Die oben durch Fällung mit Schwefelsäure aus der Seifenlösung isolirten fetten Säuren werden nach den §. 72. und 73. angegebenen Methoden von einander getrennt und näher bestimmt.

Die oben geschilderte Methode ist zeitraubend und nur ausführbar, wenn hinreichendes Material zu Gebote steht. In einem Falle, wo es nur darauf ankommt, nachzuweisen, ob überhaupt Fette zugegen sind, genügt es, den nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen ersten Aetherextractrückstand mit heissem Wasser zu behandeln, nach dem Erkalten das Fett abzuheben, auf dem Wasserbade zu trocknen, durch trockene Destillation im Probirglase eine Probe auf Acroleïnbildung zu prüfen und die Unlöslichkeit in warmer verdünnter Kalilauge zu constatiren.

Freie Fettsäure kann man auch dadurch von den Fetten trennen, dass man die heisse alkoholische Lösung des Gemisches mit essigsaurem Bleioxyd fällt, man filtrirt noch warm und erhält im Filtrate fast nur noch Fette, da die Verbindungen jener Säure mit Bleioxyd in Alkohol sehr schwer löslich sind.

Trennung und Nachweis der einzelnen Fette.

86. So wenig man eine genügende Methode besitzt, Cholesterin von den unzersetzten Fetten vollkommen zu trennen, so wenig ist man auch im Stande, eine gute Trennung der einzelnen Fette von einander vorzunehmen, ohne dass man sie verseift.

Eine für manche Zwecke genügende Trennung erhält man, wenn man die Fette einige Zeit bei einerTemperatur erhält bei der ein Theil des gelösten Stearin und Palmitin auskrystallisirt, diese Temperatur würde für Butter etwa 20⁰ sein, für Leberthran, Knochenöl etwa 0⁰ sein, und so für jedes Fett verschieden. Man filtrirt durch Papier das flüssige Oel ab und presst die ausgeschiedenen Krystallwasser aus und lässt nun das Oel bei einer niederen Temperatur stehen, bei welcher wieder ein Theil sich ausscheidet, filtrirt u. s. w. Spült man die ausgepresste Krystallmasse mit kaltem Alkohol ab, so erhält man von Oleïn ziemlich freie Gemische von Stearin und Palmitin und löst man diese in viel heissem Alkohol und lässt allmählich erkalten, so scheidet sich zuerst Stearin, dann dies mit Palmitin gemischt, zuletzt nur Palmitin mit Spuren von Olëin aus.

Will man genauer die Fette, auf die in ihnen enthaltenen Säuren prüfen, so sind die Fette zu verseifen. Man führt die Verseifung der Fette am Besten in einem Silberkessel oder einem blankgescheuerten Eisenkessel aus. Man kocht mit nicht zu concentrirter Kali- oder Natronlauge die Fette, bis keine Fettaugen mehr auf der Flüssigkeit schwimmen, engt dann soweit ein, bis die Seife sich ölartig abscheidet, lässt völlig erkalten, giesst die Lauge von der Seifenleimmasse ab, trocknet diese mit Papier ab, trocknet dann noch auf dem Wasserbade, löst in absolutem Alkohol, filtrirt und trennt nun die Fettsäure nach den in §. 72. und 73. gegebenen Methoden, indem man das heisse Alkoholextract zuerst fractionirt mit Chlorbarium oder essigsaurem Baryt fällt, die einzelnen Niederschläge auswäscht, trocknet und ihren Barytgehalt prüft, endlich die restirende alkoholische Lösung verdunstet und im Rückstande nach §. 73. die Oelsäure aufsucht.

Glycerinphosphorsäure $C_6H_9PO_{12}$ oder $PH_2\ (C_6H_7O_4)\ O_8$.

87. Die Glycerinphosphorsäure kommt wahrscheinlich nur als Zersetzungsproduct des Protagon im Blute, Transsudaten, Gehirn, Nerven, Eidotter, Eiter u. s. w. vor. Sie ist eine zweibasische Säure, welche auch direct durch Einwirkung wasserfreier

Phosphorsäure auf Glycerin gebildet werden kann. Sie ist nur als syrupöse Flüssigkeit, nicht im festen Zustande bekannt und zerlegt sich beim Erwärmen allmählich in Glycerin und Phosphorsäure. Ihre Baryt- und Kalksalze sind unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser. Das Kalksalz wird in perlglänzenden Blättchen erhalten, wenn die kalt concentrirte Lösung zum Sieden erhitzt wird.

Die Lösung der glycerinphosphorsauren Salze wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Um Glycerinphosphorsäure in Flüssigkeiten aufzufinden, dampft man die von Eiweissstoffen befreite, mit Barytwasser alkalisch gemachte, durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreite und nach Aufkochenlassen abfiltrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, lässt einige Zeit stehen, um Kreatin und dergl. sich ausscheiden zu lassen, dampft mit der Luftpumpe über Schwefelsäure die Flüssigkeit möglichst ein, extrahirt mit absolutem Alkohol den Rückstand, löst das Zurückbleibende in wenig Wasser, filtrirt und prüft nach Verdunsten der Flüssigkeit zur Trockne den Rückstand nach §. 60. auf Phosphorsäuregehalt. Statt dessen kann man auch diese letztere Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuern, einige Zeit im Kochen erhalten, zur Trockne abdampfen, den Rückstand mit Wasser ausziehen, filtriren und das Filtrat mit ammoniakalischer Magnesialösung auf Phosphorsäure prüfen oder mit molybdänsaurem Ammoniak (vergl. §. 53.)

Zuckerarten.

Traubenzucker oder Harnzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$.

88. Unter allen Zuckerarten hat der Traubenzucker, auch Glycose genannt, bei Menschen und Thieren das ausgebreitetste Vorkommen. Abgesehen vom Darminhalte, in welchem er je nach der Nahrung in sehr wechselnder Quantität vorhanden sein, zeitweise auch fehlen kann, findet er sich bei gesunden Menschen und Thieren reichlich in dem Safte der Leber, im Lebervenenblute und theilt sich von da dem übrigen Blute mit. Dass der Harn im normalen Zustande etwas Traubenzucker enthält, ist höchst wahrscheinlich; in verschiedenen Krankheiten scheint der Zuckergehalt des Harns sich ebenso etwas zu steigern, wie bei zuckerreicher Nahrung. In Diabetes mellitus beträgt der Gehalt des Harns an

10 %

Traubenzucker fast immer mehrere Procente; auch das Blut enthält in dieser Krankheit reichlicher Zucker.

Man stellt den Traubenzucker am Leichtesten rein aus dem diabetischen Harne dar, indem man denselben bei mässiger Temperatur auf dem Wasserbade zum dünnen Syrupe abdampft und zur Krystallisation stehen lässt, nach einigen Tagen oder Wochen ist der ganze Syrup krystallisirt. Die körnige Masse wird nun mit wenig Alkohol zerrieben und gewaschen, um den Harnstoff zu entfernen, dann löst man im siedenden Alkohol, filtrirt heiss und lässt zur Krystallisation stehen, die ausgeschiedenen Krystallkörner und Kugeln werden dann noch mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Der auf diese Weise erhaltene Harnzucker ist völlig farblos, bildet meist mikroskopische, vierseitige Prismen mit schräger Endfläche; die Krystallflächen sind meist uneben an grösseren Individuen. Sie aggregiren sich beim Krystallisiren strahlig zu Kugeln und Knollen. Die Krystalle sind hart, wenn sie gross sind, luftbeständig bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser sind sie nicht sehr leicht löslich und brauchen Zeit zur Lösung, bei dieser Lösung geht der krystallisirte Traubenzucker allmählich in den amorphen über, diese Umwandlung erfolgt schnell bei höherer Temperatur, besonders im kochenden Wasser. Die wässrige Lösung kann zur Trockne abgedampft werden, ohne dass sich ein Krystall bildet, während eine dünne syrupöse Lösung binnen einiger Zeit ruhigen Stehens krystallinisch völlig erstarrt. Die trockenen Krystalle schnell auf 100° erhitzt schmelzen unter Bräunung, beim langsamen Trocknen wird Wasser ohne Schmelzen ausgetrieben, es bleibt eine weisse, undurchsichtige Masse von der Form der Krystalle und diese kann ohne Zerlegung auf 120° und darüber erhitzt werden. Der krystallisirte Harnzucker hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$. Aus den kochsalzhaltigen Lösungen des Traubenzuckers scheiden sich beim Stehen grosse sechsseitige Doppelpyramiden oder Rhomboëder aus, welche aus Chlornatrium, Wasser und Traubenzucker $2(C_{12}H_{12}O_{12}) + ClNa + 2HO$ bestehen und 13,52 Procent ClNa enthalten.

Wie die Alkohole lässt sich auch der Traubenzucker mit Säuren und auch mit Basen verbinden. Die Verbindungen mit Säuren erhält man durch andauerndes Erhitzen der getrockneten Substanzen mit einander im zugeschmolzenen Glasrohre. Mit Basen verbindet sich der Tranbenzucker leicht und schnell schon bei gewöhnlicher Temperatur, so z. B. mit Kali, Natron, Kalk, Kupfer-

oxyd. Eine wässrige Lösung von Traubenzucker löst reichlich Aetzkalk auf, ebenso auch Kupferoxydhydrat. Die dunkelblaue Flüssigkeit, die man durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in Traubenzuckerlösung erhält, ist jedoch sehr zersetzlich, schon nach kurzem Stehen scheidet sich ein gelbes oder rothes Pulver, Kupferoxydul, aus, während die Lösung sich entfärbt; hierbei wird der Zucker oxydirt. Die Verbindungen mit Kalk oder Aetzalkali sind nicht löslich in absolutem Alkohol, zersetzen sich aber gleichfalls bald, wenn sie kurze Zeit stehen. Auch wässriges Ammoniak wirkt zerstörend auf den Traubenzucker ein, während derselbe in sauren Lösungen beständig ist. In der Wärme ist die Einwirkung der Alkalien auf den Zucker noch viel stärker. Bei der Zerlegung des Traubenzuckers durch Stehenlassen oder Erwärmen mit Alkali bilden sich braune Zersetzungsproducte. Solche alkalische Lösungen von Traubenzucker absorbiren reichlich Sauerstoff, färben sich aber auch ohne Luftzutritt braun. Kohlensaure Alkalien wirken wie die Aetzalkalien nur schwächer.

Schon beim längeren Kochen mit Wasser wird der Traubenzucker allmählich in gleicher Weise zerlegt.

Der Traubenzucker ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Er besitzt in wässriger Lösung, wenn dieselbe erhitzt war, oder längere Zeit gestanden hatte, die constante spec. Drehung $+ 56^0$ für gelbes Licht. Der im kalten Wasser gelöste krystallisirte Traubenzucker besitzt gleich nach dem Auflösen eine höhere Rechtsdrehung, die sich beim Stehen allmählich vermindert, schnell beim Erhitzen, bis sie endlich $(\alpha)_j = + 56^0$ beträgt. In alkoholischer Lösung nimmt die Drehung unter der oben geschilderten Zerlegung schnell ab.

Durch essigsaures Bleioxyd wird der Traubenzucker nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt.

Mit Bierhefe in Berührung geht der Traubenzucker in wässriger Lösung, wenn die Temperatur zwischen 10^0—40^0 beträgt, sofort die alkoholische Gährung ein. Das Schema $C_{12}H_{12}O_{12} = 2(C_4H_6O_2) + 2(C_2O_4)$ drückt den Process der Zerspaltung aus, welchen der Traubenzucker hauptsächlich erleidet. In geringer Menge bilden sich neben dem Aethylalkohol noch Amylalkohol oder andere diesen homologe Alkohole, ferner eine Spur Glycerin und Bernsteinsäure. Die Gährung geht am Stärksten bei etwa 25^0 vor sich. Die Gährung zerlegt nur dann den ganzen vorhandenen Zucker, wenn die Lösung nicht über 15 Procent davon enthält, da in concentrirteren Lösungen der gebildete Alkohol die Gährung

endlich inhibirt. In Berührung mit saurer Milch, Käse, faulenden Albuminaten geht der Traubenzucker bald in Milchsäure über, diese Gährung verläuft jedoch langsamer als die alkoholische und wird durch Blutwärme besonders begünstigt. Anwesenheit von kohlensauren Alkalien begünstigt gleichfalls diese Gährung.

Ebenso wie das Kupferoxydhydrat langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen zu Kupferoxydul reducirt wird, erfährt auch das Wismuthoxydhydrat beim Kochen mit alkalischer Zuckerlösung Reduction, auch Gold-, Platin-, Silber-, Quecksilbersalze, werden durch alkalische Zuckerlösung reducirt, Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium umgewandelt und Indigolösung zu Indigweiss desoxydirt.

Durch Salpetersäure wird der Traubenzucker unter Bildung von Zuckersäure und Oxalsäure zerlegt.

Nachweis des Traubenzuckers und Trennung desselben von anderen Körpern.

89. Um in einer Flüssigkeit Zucker aufzusuchen, hat man stets zunächst die Eiweissstoffe daraus zu entfernen. Ist die Flüssigkeit alkalisch oder neutral, so fügt man Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Eiweissreiche Flüssigkeiten wie Blut mischt man besser zu dem Zwecke mit dem 3 bis 4fachen Volumen starkem Alkohol, lässt einige Zeit stehen, ohne zu erwärmen, filtrirt dann ab. Harn befreit man besser nach dem ersteren Verfahren von Eiweissstoffen. Das Alkoholextract, welches man nach dem zweiten Verfahren erhält, verdunstet man auf dem Wasserbade zur völligen Entfernung des Alkohol, und wenn sich noch Eiweissstoffe ausgeschieden haben, extrahirt man nochmals den Rückstand mit viel Alkohol, filtrirt, verdunstet den Alkohol und löst den Rückstand in wenig Wasser. Mit diesen so erhaltenen Flüssigkeiten macht man die folgenden Proben.

1. Man untersucht dieselbe im Polarisationsapparate, ob sie eine Rechtsdrehung besitzt, welche unverkennbar sein wird, wenn die Flüssigkeit nicht etwa nur Spuren von Traubenzucker enthält.

2. MOORE's Probe: Man versetzt eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit im Probirglase mit Aetzkali- oder Aetznatronlauge bis zur stark alkalischen Reaction und erhitzt allmählich das Gemisch zum Sieden. Ist Zucker vorhanden, so wird die Flüssigkeit erst gelb, dann braunroth, endlich dunkelbraun bis

schwarz gefärbt. Ist wenig Zucker vorhanden, so tritt nur gelbe oder röthliche Farbe ein.

~~3. TROMMERS Probe:~~ Eine andere Probe versetzt man mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge und fügt dann unter gutem Umschütteln so lange tropfenweise eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu, als der entstehende Niederschlag sich in der Flüssigkeit wieder auflöst. Man erhitzt dann allmählich bis zum Sieden. Enthält die Flüssigkeit Traubenzucker, so löst sie reichlich Kupferoxydhydrat zur dunkelbraunen Flüssigkeit und es scheidet sich beim Kochen reichlich der gelbe oder rothe Niederschlag von Kupferoxydul aus. Ist mehr Zucker in der Flüssigkeit als das zugefügte Kupferoxyd zu oxydiren vermag, so wirkt die freie Aetzalkalilauge auf den übrigen Zucker ein und die Flüssigkeit färbt sich allmählich nach dem Sieden gelb bis braunroth. Hat man dagegen mehr Kupferoxyd hinzugefügt, als der Zucker zu reduciren vermag, so scheidet sich beim Kochen auch schwarzes Kupferoxyd aus und dies verdeckt dann leicht das gleichzeitig ausgeschiedene Kupferoxydul. Man hat sich deshalb wohl in Acht zu nehmen vor zu grossem Zusatze der Kupferlösung, während Aetzalkali in grossem Ueberschusse angewendet der Reaction keinen Eintrag thut. Enthält die untersuchte zuckerhaltige Flüssigkeit viel Ammoniak, so tritt erst bei längerem Kochen Abscheidung von Kupferoxydul ein, dagegen erfolgt die Entfärbung der Flüssigkeit ebenso schnell als bei Abwesenheit des Ammoniak, mehrere organische Stoffe wirken ähnlich dem Ammoniak.

4. BÖTTCHERS Probe: Man fügt zu einer Portion der zu prüfenden Flüssigkeit eine Messerspitze voll Wismuthoxyd oder basisch salpetersaures Wismuthoxyd, alsdann einen reichlichen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron oder etwas Aetzalkalilauge, erhitzt zum Sieden und erhält einige Zeit im Sieden. Enthält die Flüssigkeit Traubenzucker, so färbt sich der Niederschlag bald grün, endlich schwarz, durch Reduction des Wismuthoxydes. Sind nur Spuren von Zucker zu vermuthen, so ist auch weniger Wismuthoxyd zur Probe zu verwenden, als wenn reichlicher Gehalt anzunehmen ist.

5. MULDERS Probe: Fügt man dann zu einer traubenzukkerhaltigen Flüssigkeit etwas Indigolösung, die mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht ist, und erhitzt dann zum Sieden, so geht die blaue Farbe der Flüssigkeit in Gelb über, wenn reichlich Zucker vorhanden ist, purpurrothe Färbung tritt dagegen ein, wenn der Gehalt an Traubenzucker sehr gering ist. Schüttelt man die

entfärbte d. h. gelb oder auch nur violett gefärbte Flüssigkeit mit atmosphärischer Luft, so wird sie wieder blau und kann sich dann beim Stehen nochmals entfärben.

6. Bringt man in eine mit Quecksilber gefüllte und umgekehrt in ein Gefäss mit Quecksilber gestülpte Glasröhre mittelst einer Pipette mit krummem Schnabel eine Traubenzucker enthaltende neutrale oder schwach saure Flüssigkeit, mit ein wenig Hefe versetzt und lässt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so zeigt sich bald Gasentwickelung (Kohlensäure), die bis 2 Tage währt. Lässt man dann zu dieser Flüssigkeit etwas concentrirte Kalilauge aufsteigen, so wird das entwickelte Gas vollständig wieder absorbirt.

Zur Abscheidung des Traubenzuckers aus wässrigen Flüssigkeiten kann man sich mit Vortheil der Fällbarkeit desselben durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak bedienen. Zertheilt man den Niederschlag in Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff hindurch, filtrirt und dampft zum Syrupe ab, so erhält man den Zucker von einem grossen Theile anderer Stoffe getrennt. Löst man den Rückstand in absolutem Alkohol und fügt alkoholische Kalilösung hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht, so erhält man Traubenzuckerkali als in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Man filtrirt, löst in wenig Wasser den Niederschlag, leitet schnell Kohlensäure bis zur Sättigung des Kali hindurch, fällt die Lösung mit viel absolutem Alkohol, filtrirt, verdunstet bei möglichst niedriger Temperatur zum Syrupe und lässt einige Wochen zur Krystallisation stehen. Diese Darstellung des Traubenzuckers führt nur dann zu einem guten Resultate, wenn man den Zucker nur sehr kurze Zeit mit dem Kali in Verbindung lässt, also schnell Kohlensäure einleitet und mit Alkohol fällt; ganz entgeht der Zucker trotz aller Geschwindigkeit und auch bei niedriger Temperatur der Zersetzung durch das Kali nicht.

Da verschiedene Stoffe in derselben Weise wie Traubenzucker Kupferoxyd und Silberoxyd zu reduciren vermögen, so können die obigen Proben an sich nicht über die Anwesenheit des Traubenzuckers in thierischen Flüssigkeiten die sichere Entscheidung liefern. Die Reduction des Indigo ist eben so wenig maassgebend und die des Wismuthoxyds, wenn auch zuverlässiger als die Reduction der vorhin genannten Körper, giebt wenigstens dem Milchzucker gegenüber keinen vollgültigen Beweis. Will man es daher gänzlich ausser Zweifel stellen, dass eine Flüssigkeit Traubenzucker enthält, so ist 1, rechtsseitige Circumpolarisation der Flüs-

sigkeit zu constatiren, 2, eine Krystallisation des Traubenzuckers 3, Krystallisation des Traubenzuckerchlornatrium darzustellen und endlich 4, die directe sofortige Gährungsfähigkeit in Berührung der wässrigen Lösung mit Hefe zu constatiren. Erst wenn in diesen Beziehungen gleichfalls Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Traubenzuckers nachgewiesen ist, darf man die Identiät als unzweifelhaft ansehen (Vergl. §. 91. Unterschiede vom Milchzucker).

Knorpelzucker (Chondroglycose).*)

90. Bis jetzt nur als Zersetzungsproduct aus Chondrin oder Knorpel durch Kochen mit Salzsäure oder Verdauen mit Magensaft erhalten und noch nicht krystallisirt bekannt, zeichnet sich dieser Zucker durch Leichtlöslichkeit in Alkohol oder Wasser, geringe Gährungsfähigkeit, linksseitige Circumpolarisation, die von der Temperatur unabhängig ist, aus. Man stellt diesen Zucker dar durch Kochen von fein zerschnittenen Knorpeln mit starker Salzsäure bis zur völligen Lösung, Neutralisation dieser Lösung mit feingeriebener Bleiglätte, Abfiltriren und Einengen der Flüssigkeit, welche durch Schwefelwassertoff von Blei zu reinigen ist, Fällung mit Alkohol, Filtriren und Eindampfen der alkoholischen Lösung zum Syrupe. Der so erhaltene Zucker ist aber noch nicht ganz rein, da sich noch Stickstoffgehalt nachweisen lässt. Er reducirt Kupfer- Wismuth- Silber-Oxyd wie der Traubenzucker, bildet mit Aetzkalk eine in Wasser leicht lösliche Verbindung. Dieser Zucker bedarf noch sehr einer genaueren Untersuchung, auch ist seine Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

Milchzucker $C_{24}H_{22}O_{22} + 2HO$.

91. Der Milchzucker ist bis jetzt allein in der Milch vom Menschen und den verschiedensten Pflanzenfressern ebenso in der Hundemilch aufgefunden und ist der einzige Zucker der in diesem Secrete nachgewiesen ist.

Man stellt ihn aus der Kuhmilch durch Ansäuren derselben mit Essigsäure bis zur Gerinnung des Caseïn, Coliren durch ein leinenes Tuch, Erhitzen des Filtrats zum Kochen, Abfiltriren des coagulirten Albumin, Abdampfen der Molken zur Krystallisation,

*) Boedecker Ann. d. Chem. u. Pharm. 117. — de Bary Physiol. chem Untersuchungen über Eiweisskörper und Leimstoffe Tübingen 1864. Diss.

Abgiessen der Mutterlauge von den in einigen Tagen beim Stehen ausgeschiedenen Krystallen dar. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus der warmen wässrigen Lösung.

Der Milchzucker bildet farblose, harte, glänzende, oft ziemlich grosse Krystalle, welche zum rhombischen Systeme gehören und sehr ausgeprägt hemiedrisch sind (achtseitige Prismen mit stärkerer Ausbildung von 4 Seiten gegen ihre benachbarten schmaleren, schräge Endfläche unten und oben am Prisma).

Der Milchzucker löst sich in 6 Theilen kaltem und $2^1/_2$ Theilen kochendem Wasser, ist unlöslich in absolutem Alkokol, oder Aether. Seine wässrige Lösung hat einen schwach süssen Geschmack, reagirt neutral. Mit Wasser über 100^0 erhitzt giebt er eine braungefärbte Lösung. Vorsichtig allmählich auf 150^0 erhitzt verliert er sein Krystallwasser ohne wesentliche weitere Zersetzung. Wird er mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure einige Zeit gekocht, so wandelt er sich in eine andere Zuckerart Lactose oder Galactose genannt, $C_{12}H_{12}O_{12}$ um, welche in sehr kleinen sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Der Milchzucker hat in heissem Wasser gelöst die spec. Drehung $(\alpha)_j = 58{,}2^0$, welche unabhängig von der Concentration der Lösung ist, in kaltem Wasser gelöst giebt er eine stärkere Drehung der Polarisationsebene, die jedoch beim Stehen allmählich bis zu jener abnimmt. Die Lactose zeigt das gleiche Verhalten im polarisirten Lichte, wie der Milchzucker nur etwas stärkere Rechtsdrehung $(\alpha)_j = +83{,}3^0$.

Wie der Traubenzucker wird auch der Milchzucker in sauren Lösungen beim Stehen und Erwärmen weniger leicht zerlegt als in alkalischen. Die letzteren bräunen sich allmählich in gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen. Mit Basen verbindet sich der Milchzucker schnell; löst man Kupferoxydhydrat in kalter wässriger Milchzuckerlösung bis zur Stätigung und verdunstet die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man tiefblaue Krystalle von der Form des Milchzuckers selbst, welche bald unter Ausscheidung von Kupferoxydul zerfallen. Der Milchzucker reducirt Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Silberoxyd und Indigo ebenso leicht als Traubenzucker. Erwärmt man Milchzucker oder Lactose mit mässig verdünnter Salpetersäure, so bildet sich Schleimsäure, Weinsäure Traubensäure, die erste besonders reichlich; bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure werden diese zu Oxalsänre u. s. w. zerlegt.

Mit Hefe geben Milchzuckerlösungen erst nach längerem Stehen ganz unvollkommene Alkoholgährung. Versetzt man die Lösung dieses Zuckers aber mit saurer Milch oder Käse und Kreide (oder Zinkoxyd), so tritt schnelle Umwandlung zu Milchsäure ein (vergl. §. 75.). Bei Bluttemperatur geht diese Gährung, die übrigens stets von etwas Alkohol- und Kohlensäure-Bildung begleitet ist, am schnellsten vor sich.

Durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak wird Milchzucker aus seinen wässrigen Lösungen ebenso wie der Traubenzucker völlig ausgefällt; während er durch Kochen mit neutralem essigsauren Bleioxyd weder gefällt noch verändert wird.

Trennung und Nachweis des Milchzuckers. Hat man aus Flüssigkeiten durch etwas Essigsäure und Kochen die Eiweissstoffe coagulirt und filtrirt, so kann man in denselben zunächst durch die TROMMER'sche oder die BÖTTCHER'sche Probe (vergl. §. 89. 3. 4.) das Vorhandensein oder Fehlen von Zucker constatiren. Ist Zucker vorhanden, so dampft man die Flüssigkeit bei mässiger Temperatur im Wasserbade auf ein sehr kleines Volumen ein, versetzt dann mit einem Ueberschusse von Weingeist, erhitzt zum Kochen, filtrirt, verdunstet bei mässiger Temperatur auf ein kleines Volumen und lässt den dünnen Syrup einige Tage bis Wochen zur Krystallisation stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und dann in folgender Weise geprüft:

1. ob die Krystalle selbst in Wasser gelöst noch Kupferoxydhydrat beim Kochen reduciren (vergl. §. 89. 3).

2. ob in ihrer wässrigen concentrirten Lösung rechtsseitige Circumpolarisation zu erkennen ist und ob diese Rechtsdrehung sich erhöht, wenn man die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, $1/2$ Stunde kocht und wieder auf das frühere Volumen bringt;

3. ob die wässrige Lösung der Krystalle mit etwas Zinkoxyd und ausgewaschenem bei Gerinnung der Milch abgeschiedenem Käsestoff versetzt und einige Tage bei 30^0—40^0 stehen gelassen milchsaures Zinkoxyd (vergl. §. 75) liefert;

4. ob etwas wässrige Lösung mit gewaschener Bierhefe versetzt sofort alkoholische Gährung eingeht (vergl. §. 89. 6.).

Die Darstellung von Schleimsäure gelingt aus Milchzucker nur dann gut, wenn man nicht zu kleine Mengen dazu verwenden kann.

Inosit $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$.

92. Der Inosit in verschiedenen Pflanzen besonders in grünen Bohnen enthalten und daraus leicht in grösserer Quantität darzustellen findet sich in geringer Menge im Herzfleische, auch in anderen Muskeln, in der Leber, Milz, Lunge, Nieren, Gehirn. Im Harne ist Inosit besonders bei Albuminurie, seltener bei Diabetes mellitus gefunden; in einem Falle wandelte sich bei letzerer Krankheit die Zuckerausscheidung in eine Inositausscheidung durch den Harn um. In den Muskeln wurde er besonders bei Säufern gefunden, auch die Flüssigkeit von Echinococcen in der Leber enthält etwas Inosit.

Der Inosit bildet, wenn er rein ist, farblose grosse rhomboëdrische an trockner Luft schnell verwitternde Krystalle des monoklinoëdrischen Systems, im unreinen Zustande und geringer Menge zeigt er sich in zarten dendritischen Vegetationen. Getrocknet schmilzt er erst bei 210° und erstarrt beim Erkalten zu feinen Nadeln. Er löst sich leicht in Wasser, ist dagegen in starkem Alkohol oder Aether unlöslich. Die wässrige Lösung besitzt süssen Geschmack, giebt mit Hefe versetzt keine alkoholische Gährung, bewirkt keine Circumpolarisation und löst Kupferoxydhydrat ohne es beim Kochen zu reduciren. Durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird Inosit nicht verändert; mit concentrirter Salpetersäure digerirt geht er in Nitroïnosit über, welcher durch Schwefelsäure gefällt wird, in Alkohol löslich ist. Nitroïnosit reducirt Silberoxyd (Inosit nicht) auch Kupferoxydhydrat zu Oxydul. Mit faulenden Eiweisstoffen in wässriger Lösung zerfällt der Inosit unter Bildung von Milchsäure und Buttersäure. Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird der Inosit aus der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich als Gallert gefällt.

Inositprobe von SCHERER. Dampft man eine Probe Inosit mit Salpetersäure auf Platinblech fast zur Trockne ein, versetzt den Rückstand mit Ammoniak und einen Tropfen Chlorcalciumlösung und dampft nun vorsichtig zur Trockne ab, so erhält man eine schön rosarothe Färbung. Diese Probe gelingt aber nur dann, wenn der Inosit bereits ziemlich rein dargestellt ist.

Zur Darstellung des Inosit aus Gewebsflüssigkeiten besonders Muskeln kann man sich entweder der Fällung mit Bleiessig bedienen oder den Vorschriften BOEDEKERS*) folgen: Man versetzt

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. S. 118.

die Flüssigkeiten (wässrige Extracte der Muskeln oder Drüsen, Lunge u. s. w.) nach Coaguliren des Albumins, Ausfällen der Phosphorsäure durch Barythydrat, Eindampfen und Auskrystallisiren des Kreatin kochend mit dem 1 bis 4fachen Volumen Alkohol; entsteht hierdurch ein starker, am Glase haftender Niederschlag, so giesst man nur die heisse alkoholische Lösung ab, entsteht aber ein flockiger, nicht klebriger Niederschlag, so filtrirt man durch zuvor erhitzten Trichter die heisse Lösung ab und lässt erkalten. Wenn sich nach 24 Stunden Gruppen von Inositkrystallen abgesetzt haben, so giesst man die Lösung nochmals durchs Filter ab, spült die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol ab (und es ist dann rathsam, den auf Zusatz von heissem Alkohol erhaltenen Niederschlag nochmals in wenig kochendem Wasser zu lösen und nochmals mit dem 3 bis 4fachen Volumen Alkohol zu fällen und wieder abzugiessen um keinen Verlust an Inosit zu erleiden). Haben sich aber keine Inositkrystalle abgesetzt, so versetzt man das klare alkoholische Filtrat mit Aether nach und nach unter Umschütteln, bis beim Umschütteln etwas milchige Trübung bleibt und lässt dann 24 Stunden stehen. Hat man hinreichend Aether zugesetzt (der überschüssige Aether schadet nicht, macht nur kleinere Krystalle), so ist aller Inosit in Form schön perlmutterglänzender Blättchen abgeschieden.

Scyllit*) ist ein in Wasser schwer löslicher, in Alkohol unlöslicher, ohne Krystallwasser krystallisirender, süss schmeckender Körper genannt, der in Leber, Kiemen, Milz, und besonders in den Nieren von Rochen und Haifischen von Städeler und Frerichs gefunden ist. Seine Zusammensetzung ist unbekannt, die Scherer'sche Inositreaction giebt er nicht, wird aber durch basisch essigsaures Bleioxyd kleisterartig gefällt, durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert, ebensowenig durch Salpetersäure; Kupferoxyd reducirt er nicht.

Alcapton**) hat Boedeker einen Körper genannt, den er im Harne eines Kranken fand, und welcher viel Aehnlichkeit mit Zucker besitzt aber weder sicher isolirt wurde noch als eine im menschlichen Körper gebildete Substanz characterisirt ist. Die angegebenen Eigenschaften des Harns zeigen sich oft nach Einnahme gerbsäurehaltiger Medicamente.

Dextrin $C_{12}H_{10}O_{10}$.

93. Dextrin findet sich in geringer Menge in der Muskelflüssigkeit der Pflanzenfresser, vielleicht auch der Fleischfresser, auch im Blute besonders der Lunge ist es gefunden. In den Nahrungs-

*) Journ. f. pract. Chem. Bd. 73. S. 48.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117. S. 98.

mitteln ist es oft reichlich enthalten und da es durch Einwirkung von Diastase oder Speichel, Pancreassecret oder verdünnten Säuren auf Amylon gebildet wird, so enthält auch der Darminhalt oft viel Dextrin. Das Dextrin ist nur amorph bekannt als farbloser, geschmackloser, in Wasser sehr löslicher, dem arabischen Gummi sehr ähnlicher Körper. In Alkohol ist es unlöslich und wird aus der wässrigen Lösung durch denselben sehr leicht ausgefällt. In wässriger Lösung zeigt es starke rechtsseitige Circumpolarisation (daher sein Name), wird durch Bleiessig nicht gefällt, reducirt alkalische Kupferoxydlösung beim Kochen und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht in Traubenzucker verwandelt. Durch Jod wird es nicht gefärbt.

Man stellt das Dextrin mit dem Kreatin u. s. w. zusammen aus der Muskelflüssigkeit durch Ausziehen des zerkleinerten Fleisches mit kaltem Wasser, Coliren und Coaguliren des Filtrats durch Kochen, Filtriren, Fällung des Filtrats mit Barytwasser, dann Fällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Aufkochen, Filtriren und Verdunsten des Filtrats zum kleinen Volumen dar. Man lässt diese Flüssigkeit an einem kühlen Orte einige Tage zum Auskrystallisiren des Kreatin stehen, filtrirt ab und fällt die Flüssigkeit mit dem 5fachen Volumen Alkohol, lässt den zähen Niederschlag sich gut absetzen, giesst die alkoholische Flüssigkeit ab, löst den Dextrinniederschlag in Wasser, digerirt mit Blutkohle, filtrirt und fällt das auf ein kleines Volumen concentrirte Filtrat nochmals mittelst Alkohol, lässt absetzen und trocknet nach dem Abgiessen des Alkohols.

Glycogen $C_{12}H_{12}O_{6}$ (?).

94. In den Lebern von Fleisch- und Pflanzenfressern, wie es scheint, bei allen Wirbelthieren findet sich Glycogen, so lange sie sich wohl befinden. Bei Embryonen von Säugethieren ist es, ehe die Leber functionirt, in den Muskeln und den Hautgebilden gefunden worden und in noch früheren Perioden in den Chorionzotten und Cotyledonen. Es fehlt in der Leber kranker Personen.

Das Glycogen ist eine amorphe, farbe- und geschmacklose, in Wasser sehr leicht lösliche, in Alkohol oder Aether unlösliche Substanz. Die wässrige Lösung zeigt eine sehr starke Opalescenz, welche auf Zusatz von Aetzkali verschwindet, ohne dass das Glycogen selbst beim längeren Kochen mit mässig starker Kalilauge zerstört würde. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wandelt sich dagegen das Glycogen zunächst in Dextrin, dann in Trauben-

$C_6H_{12}O_6$

zucker um. Dieselbe Umwandlung erleidet es durch Speichel, Pancreassecret, Lebersubstanz, Blut u. s. w. Durch kalte concentrirte Salpetersäure wird es in Xyloïdin umgewandelt, mit schwacher Salpetersäure gekocht giebt es Oxalsäure. Durch Jod wird es roth bis violett gefärbt. Kupferoxydhydrat wird durch das Glycogen aufgelöst und beim Kochen nicht reducirt. Bleizuckerlösung bewirkt nur Trübung in Glycogenlösung; leitet man Schwefelwasserstoff durch die Lösung, so bleibt das Schwefelblei (wie in Lösungen von Leim oder Albuminstoffen) suspendirt, fällt aber auf Zusatz von Aetznatron nieder. Das Glycogen zeigt in wässriger Lösung sehr starke rechtsseitige Circumpolarisation (etwa 3mal so stark als Traubenzucker). Beim Abdampfen der Lösung bildet es an der Oberfläche Häute wie Amylon- oder Caseïnlösungen.

Um das Glycogen nachzuweisen, kann man sich der Jodreaction bedienen, soweit nicht Verwechselung mit Amyloïd zu befürchten ist. Da das letztere in Wasser nicht löslich ist und durch obige Fermente oder Kochen mit Säuren nicht in Zucker umgewandelt wird, so ist es leicht, beide Körper gut von einander zu unterscheiden. Da aber das Glycogen an den Orten, wo es abgelagert ist, gewöhnlich zugleich Ferment vorfindet zu seiner Umwandlung in Traubenzucker, so müssen die Untersuchungen auf Glycogen in Organen oder Flüssigkeiten so schnell als möglich begonnen oder durch Zusatz von Alkohol bis zur Fällung die Einwirkung des Ferments unmöglich gemacht werden.

Aus der Leber stellt man es am Einfachsten dar durch Eintragen der schnell zerkleinerten Leber in kochendes Wasser ohne längeres Kochen, Coliren und Filtriren des Extractes, Eindampfen auf ein kleineres Volumen, Fällung mit Alkohol. Das so erhaltene rohe Glycogen enthält noch Eiweissstoffe, von denen es durch Lösen im Wasser, Eintragen von frischer Thierkohle bis zum dünnen Brei und Auspressen oder 2. durch Fällung der wässrigen Lösung durch sehr vorsichtigen Zusatz von Essigsäure, so lange ein Niederschlag entsteht und Filtriren, oder 3. durch Kochen der wässrigen Lösung mit Kalilauge, so lange Ammoniak entweicht, Neutralisiren mit Essigsäure und Fällung mit Alkohol befreien kann. Die erste Methode der Reinigung liefert das reinste Glycogen aber mit grossem Verluste. Kocht man die zerkleinerte Drüsensubstanz mit Wasser, so erhält man ein mit Leim verunreinigtes Glycogen. Von den im Uebrigen sehr ähnlichen Dextrin unterscheidet es

sich durch die Färbung mittelst Jod sowie durch das Verhalten beim Kochen mit alkalischer Kupferoxydlösung.

Stickstoffhaltige organische Substanzen.

Harnstoff (Carbamid) $C_2H_4N_2O_2$.

95. Der Harnstoff ist der constanteste Bestandtheil des Harns der Menschen, Säugethiere und nakter Amphibien, er fehlt im Harne der Vögel. Im normalen Blute von Säugethieren sowie in Transsudaten, humor aqueus, Lymphe findet er sich in Spuren und häuft sich bei gehinderter Ausscheidung durch die Nieren nicht allein in diesen Flüssigkeiten an, sondern findet sich dann auch in den verschiedenen Secreten des Darmcanals und den Muskeln.

Der Harnstoff wird künstlich dargestellt aus cyansaurem Kali, welches man durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Bleioxyd erhält, indem man mit schwefelsaurem Ammoniak das cyansaure Kali in wässriger Lösung zersetzt, zur Trockne abdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, filtrirt, zum Syrup abdampft und krystallisiren lässt.

Man kennt noch zahlreiche andere Bildungsweisen des Harnstoffs, kennt aber seine Entstehungsweise im thierischen Körper nicht. Aus dem Harne gewinnt man ihn am Einfachsten (und zwar am Vortheilhaftesten aus Hundeharn) durch Abdampfen zum Syrup, Extraction desselben mit Alkohol, Abdampfen des filtrirten Alkoholextractes zum Syrup, Krystallisirenlassen desselben und Abwaschen der ausgeschiedenen Krystallmasse mit wenig Alkohol zur Entfernung der Extractivstoffe. Man löst die Krystalle dann in absolutem Alkohol, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation.

Statt dessen kann man den auf ein kleines Volumen abgedampften Harn auf 0° erkaltet mit starker Salpetersäure im Ueberschusse fällen, den Niederschlag abfiltriren, auspressen, in Wasser zertheilen, kohlensauren Baryt eintragen, so lange Aufbrausen erfolgt, dann zur Trockne abdampfen, den Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiren, filtriren und das Filtrat zur Krystallisation verdunsten.

Der Harnstoff bildet meist sehr dünne, lange, vierseitige, oft innen hohle Prismen mit sehr stumpfer Pyramide an den Enden, von der gewöhnlich nur eine oder zwei Flächen gut ausgebildet sind. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme zu, sind nicht hygroskopisch und wasserfrei, können ohne Zersetzung auf

120° erhitzt werden, steigert man die Temperatur noch höher, so schmelzen sie und zersetzen sich. In heissem Wasser löst sich der Harnstoff in jedem Verhältnisse. Ein Gewichtstheil Harnstoff löst sich in einem Gewichtstheile kalten Wasser oder siedenden Alkohol, nur in 5 Theilen kalten Alkohol, in Aether ist er fast ganz unlöslich, entzieht aber demselben Wasser, wenn er wasserhaltig war und zerfliesst damit.

Verbindungen und Zersetzungen des Harnstoffs.

96. Der Harnstoff verbindet sich mit vielen Säuren zu krystallisirbaren Salzen und ebenso mit einigen Basen. Eine nicht unter 10 Procent Harnstoff enthaltende genügend kühlgehaltene Lösung giebt mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure einen blättrig krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff. Durch Fällung der concentrirten Harnstofflösung mit Oxalsäurelösung erhält man einen ähnlichen krystallinischen Niederschlag von oxalsaurem Harnstoff. Erwärmt man Harnstofflösung mit Quecksilberoxyd, so erhält man Verbindung beider.

Der Harnstoff krystallisirt gern mit Alkalisalzen zusammen aus Lösungen, die beide enthalten; besonders häufig erhält man durch Abdampfen von Harn zum Syrup und Stehenlassen Krystalle von Harnstoff-Chlornatrium in rhombischen Tafeln oder Prismen, welche aus $C_2H_4N_2O_2$, ClNa + 2HO bestehen. Beim Umkrystallisiren zerfallen diese Verbindungen leicht. Mehrere Salze, die in Alkohol unlöslich sind, lösen sich etwas in alkoholischer Harnstofflösung, z. B. Ferrocyankalium, schwefelsaures Kali.

Der salpetersaure Harnstoff.

$C_2H_4N_2O_2$, NHO_6 bildet bei schneller Ausscheidung mikroskopische meist sehr dünne rhombische oder 6seitige Tafeln, die meist mehrfach zusammengehäuft erscheinen. Grosse und dicke Krystalle erhält man, wenn man Salpetersäure-Aethyläther durch Destillation von Alkohol mit starker Salpetersäure und Harnstoff darstellt und den Rückstand, welcher in der Retorte bleibt, aus Wasser umkrystallisirt. Er bildet dann dickere bis $^1/_2$ Zoll breite sechsseitige Tafeln oder Säulen des rhombischen Systems Die rhombischen Tafeln zeigen einen Kantenwinkel von 82°. Dieses Salz ist schwer löslich in kalter Salpetersäure, leichter löslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol unlöslich in Aether; schnell erhitzt verpufft es ohne Rückstand, allmählich auf 140° erwärmt zerlegt es sich in salpetersaures Am-

moniak, Harnstoff, Stickoxydul, Kohlensäure, ebenso allmählich beim Kochen der wässrigen, stark sauer reagirenden Lösung.

Oxalsaurer Harnstoff.

$2(C_2H_4N_2O_2), C_4H_2O_8 + HO$. Durch Fällung von Harnstofflösung mit Oxalsäure erhalten bildet rhombische Tafeln, die leichter gross und dick zu erhalten sind als die Krystalle des salpetersauren Salzes. Der oxalsaure Harnstoff ist schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in kaltem Alkohol (1 Theil in 62 Theilen Alkohol) leicht löslich in kochendem Wasser.

Durch Mischung einer wässrigen Lösung von Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilberoxyd kann man 3 verschiedene Verbindungen von Harnstoff, Salpetersäure und Quecksilberoxyd darstellen, in denen Harnstoff und Salpetersäure stets zu gleichen Atomen mit verschiedenen Mengen Quecksilberoxyd verbunden sind. LIEBIG hat diesen 3 Verbindungen die Formeln:

1. $C_2H_4N_2O_2, NO_5, 4HgO$
2. $C_2H_4N_2O_2, NO_5, 3HgO$
3. $C_2H_4N_2O_2, NO_5, 2HgO$

gegeben, in welchen nur die zweite keine gerade Atomzahl des Sauerstoffs zeigt. Nach LIEBIG erhält man das 4 Aequivalente Quecksilberoxyd enthaltende Salz durch Hinzufügen überschüssiger sehr verdünnter Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zur gleichfalls verdünnten Harnstofflösung; diese Verbindung bildet Körner, welche aus radial gestellten Nadeln bestehen. Die 3 Aequiv. Quecksilberoxyd enthaltende Verbindung erhält man durch Fällung einer Harnstofflösung mit verdünnter Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, indem man die letztere so lange hinzufügt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Lässt man den Niederschlag an einem 40° bis 50° warmen Orte stehen, so verwandelt er sich grösstentheils in sechsseitige Tafeln, welche die obige Zusammensetzung zeigen. Die Verbindung, welche 2 Aequiv. Quecksilberoxyd enthält, bekommt man durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd so lange, bis eine Trübung sich zu zeigen beginnt. Man filtrirt die letztere ab, beim Stehen des Filtrates setzen sich dann krystallinische Krusten von kleinen rechtwinkligen zusammengehäuften Tafeln ab, welche die obige dritte Verbindung darstellen. Alle 3 geschilderte Verbindungen sind weisse Niederschläge, die in Wasser zertheilt durch anhaltenden Strom Schwefelwasserstoffgas zerlegt werden in sich abscheidendes Schwefelquecksilber und gelösten salpetersauren Harn-

stoff; durch Verdunstenlassen der abfiltrirten Lösung kann man dann dies letztere Salz isolirt erhalten.

Zersetzung des Harnstoffs.

Erhitzt man feuchten Harnstoff, so schmilzt er und zerlegt sich zu Kohlensäure und Ammoniak hauptsächlich. Längeres Kochen seiner wässrigen Lösung zersetzt ihn gleichfalls allmählich zu kohlensaurem Ammoniak, durch Kochen mit aetzenden oder kohlensauren Alkalien wird er schnell in dieser Weise zerlegt; Kalkmilch wirkt nicht stark beim Kochen, in der Kälte gar nicht auf den Harnstoff ein.

Erhitzt man Harnstoff mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre auf 180°, so zerfällt er auch in Kohlensäure und Ammoniak. Kochen des Harnstoffs mit starker Schwefelsäure und schliessliches Erhitzen bis 190° hat dieselbe Zerlegung zur Folge, endlich zeigt der Harnstoff diese Zersetzung unter der Einwirkung eines Fermentes, welches sich im faulenden Harne befindet. Dieses Ferment, ein sehr kleines Infusorium von rundlicher Form, wandelt im Harne binnen kurzer Zeit allen Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak um.

Durch salpetrige Säure wird Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zerlegt. Durch feuchtes Chlorgas oder Lösungen unterchlorigsaurer Salze wird er in Kohlensäure, Chlorwasserstoff und Stickstoff zersetzt.

Trennung und Nachweis des Harnstoffs.

97. Die oben §. 95. angegebenen Darstellungsweisen genügen in den meisten Fällen um Harnstoff aus Harn selbst oder andern Flüssigkeiten, in denen derselbe nicht blos in Spuren sich findet, zu gewinnen; insbesondere ist die zweite angegebene Methode in §. 95. Fällung mit Salpetersäure wohl geeignet, Trennung von den meisten übrigen Körpern zu erreichen. Ist der Harn oder die zu untersuchende Flüssigkeit eiweisshaltig, so extrahirt man den eingeengten Flüssigkeitsrückstand zunächst mit Alkohol, filtrirt, verdunstet den Alkohol fällt mit Salpetersäure im Ueberschusse lässt einige Stunden kalt stehen, filtrirt, presst die Krystallmassen aus und zerlegt sie durch kohlensauren Baryt, sowie es oben §. 95. angegeben ist.

Vermuthet man in einer Flüssigkeit nur wenig Harnstoff, so scheint es am zweckmässigsten, dieselbe kalt mit dem drei- bis vierfachem Volumen Weingeist zu mischen und einige Stunden kalt stehen zu lassen, dann zu filtriren, das Filtrat bei mässiger

Hitze auf dem Wasserbade zu verdunsten, den Rückstand mit absolutem Alkohol und etwas Aether auszuziehen, die abfiltrirte Flüssigkeit zu verdunsten und den Rückstand mit reiner concentrirter Salpetersäure zu versetzen. Der gefällte salpetersaure Harnstoff, welcher meist noch mit Fetten verunreinigt ist, wird nun auf ein kleines Filter gebracht, mit einer Mischung von Alkohol und Aether gewaschen, dann in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und die Lösung in einer Glasschale im Trockenapparate über Schwefelsäure zur Krystallisation verdunsten lassen.

Um sich näher zu überzeugen, dass der so erhaltene Körper salpetersaurer Harnstoff sei, untersucht man die Krystalle mikroskopisch (vergl. §. 96. salpetersaurer Harnstoff), löst dann 2, einen Theil der Krystalle in Wasser und versetzt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd in Lösung, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt und wäscht etwas mit Wasser aus, zertheilt den Niederschlag in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff zur völligen Ausfällung des Quecksilbers hindurch, filtrirt und verdunstet bei mässiger Wärme zur Krystallisation; es wird der salpetersaure Harnstoff wieder erhalten. 3, Man löst einen Theil der Krystalle in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Quecksilber, dann Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure hinzu und erwärmt, es werden sich, wenn Harnstoff zugegen ist, nicht Stickoxyd oder vielmehr rothe Dämpfe von Untersalpetersäure sondern eine farblose Gasentwickelung von Stickstoff und Kohlensäure zeigen unter lebhaftem Aufschäumen, bis der ganze Harnstoff zerlegt ist. 4, In etwas verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer concentrirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron versetzt giebt der Harnstoff oder der salpetersaure Harnstoff Entwickelung von Stickstoff und Kohlensäure.

Aus dem salpetersauren Harnstoff erhält man den freien Harnstoff am Einfachsten durch Zertheilung des Ersteren in wenig Wasser, Eintragen von kohlensaurem Baryt, so lange Aufbrausen entsteht, Abdampfen zur Trockne auf dem Wasserbade, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Verdunsten des filtrirten Auszuge zum Syrup. Beim Erkalten krystallisirt der reine Harnstoff aus.

Taurin $C_4H_7NS_2O_6$.

98. Das Taurin früher nur als Zersetzungsproduct der Taurocholsäure in der Galle bekannt ist jetzt bei verschiedenen besonders kaltblütigen Thieren in der Muskelflüssigkeit und in dem

Safte der Lunge gefunden. Auch künstlich ist es auf verschiedenen Wegen dargestellt.

Aus der Rindsgalle erhält man es am Reichlichsten durch Kochen der Galle mit verdünnter Salzsäure mehre Stunden lang, Abfiltriren der wässrigen Flüssigkeit von den harzartig ausgeschiedenen Gallensäuren, Eindampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol zur Entfernung des salzsauren Glycocoll, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisirenlassen. Man reinigt es durch Auflösungen in Weingeist, Fällen mit essigsaurem Bleioxyd, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die filtrirte Flüssigkeit, Abdampfen der Flüssigkeit nach Entfernung des Schwefelbleis, Extraction des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren des ungelöst bleibenden Taurin aus wenig Wasser.

Künstlich erhält man das Taurin durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 220°. Dies Salz wandelt sich dann unter Wasserverlust in Taurin um.

Das Taurin ist nach den Darstellungs- und Zerlegungsweisen das Amid der Isäthionsäure, krystallisirt in farblosen, oft sehr grossen, lebhaft glänzenden 4 oder meist 6seitigen Prismen und 4seitigen Pyramiden an beiden Enden der Prismen. Es löst sich in 15 bis 16 Theilen kaltem, viel leichter in heissem Wasser, ist unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Weingeist. Seine Lösungen reagiren neutral. In Alkalilauge ist es löslicher als in reinem Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich nicht unter 240°, kann mit schwache Alkalilauge oder Säure selbst concentrirter Salzsäure ohne Zersetzung gekocht werden. Durch Einwirkung von Untersalpetersäure wird es zu Isäthionsäure, Stickstoff und Wasser oxydirt, durch Kochen mit starker Kalilauge liefert es Essigsäure und schwefelige Säure, keinen Schwefelwasserstoff. Durch Metallsalze wird es aus seinen Lösungen nicht gefällt, ebenso wenig durch Molybdänphosphorsäure.

Eine Trennung des Taurin von anderen Köpern so wie sein Nachweis sind trotz des Mangels eigentlicher characteristischer Reactionen wegen der Nichtfällbarkeit dieses Stoffes durch Metallsalze, wegen seiner Schwerzersetzlichkeit und wegen des reichen Gehaltes an Schwefel meist nicht schwierig. Den Schwefelgehalt weist man durch Schmelzen mit Soda und salpetersaurem Natron u. s. w. vergl. §. 59. nach.

Das Nähere über Trennung und Nachweis des Taurin in Gewebsflüssigkeiten wird unten bei Abhandlung der Untersuchung letzterer erörtert werden.

Cholin $C_{10}H_{13}NO_2$.

99. Das Cholin wurde von STRECKER*) zuerst in der Schweinsgalle, später auch in der Rindsgalle in beiden jedoch nur in geringer Menge gefunden. Man stellt diese Base aus der Flüssigkeit dar, welche bei der Gewinnung der Cholalsäure nach dem Kochen der Galle mit Barytwasser oder Aetzalkalilauge durch Ausfällen des Baryts und der Cholalsäure mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Man dampft die barytfreie wässrige Lösung auf dem Wasserbade ein und fügt dabei soviel Schwefelsäure hinzu, dass die Salzsäure möglichst vollständig ausgetrieben wird. Der Verdampfungsrückstand wird darauf mit Weingeist behandelt, filtrirt, das Filtrat durch Verdunsten von Alkohol befreit, der Rückstand einige Zeit zur Entfernung von Ammoniak mit Bleioxydhydrat gekocht. Man filtrirt das Bleioxyd darauf ab, entfernt das gelöste Blei aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff, dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand in Weingeist und fällt mit Platinchlorid. Der entstandene Niederschlag Cholin-Platinchlorid wird in Wasser gelöst und durch Verdunstenlassen in schönen grossen 4seitigen blättrigen orangerothen Prismen erhalten von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_2$, HCl, $PtCl_2$. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung dieses Salzes wird das Platin ausgefällt und durch Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade zum dicken Syrup und Erkaltenlassen über Schwefelsäure das salzsaure Cholin als strahlige Krystallmasse (ähnlich dem Harnstoff) erhalten. An der Luft zerfliessen diese Krystalle. Durch Behandlung mit Silberoxydhydrat erhält man daraus einen scharf alkalisch reagirenden Syrup, der etwas Silberoxyd gelöst enthält und sich beim Abdampfen zersetzt. Die Base zieht aus der Luft Kohlensäure an und bildet kohlensaures Cholin, welches gleichfalls stark alkalisch reagirt, in Alkohol löslich ist, und noch nicht krystallisirt erhalten wurde. Ausserdem wurde schwefelsaures, salpetersaures, oxalsaures Cholin dargestellt, aber nicht krystallisirt erhalten. Eine bestimmte Reaction, die es erlaubte, das Cholin unter Umgehung des umständlichen Darstellungsverfahrens nachzuweisen, ist nicht bekannt.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123. S. 353. 1862.

Glycocoll $C_4H_5NO_4$.

100. Das Glycocoll, auch Leimzucker oder Glycin genannt, ist noch nicht präformirt in thierischen und menschlichen Organismen gefunden, bildet sich aber bei Zersetzung der Hippursäure, Glycocholsäure, des Leims, Chondrin und der Substanz des Badeschwamms mit Säure oder Alkalien.

Man stellt Glycocoll am zweckmässigsten aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure dar (vergl. §. 73. Darstellung der Benzoësäure). Nach Ausfällung der Benzoësäure dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ein, löst den Rückstand in wenig Wasser, filtrirt etwa ungelöst bleibende Benzoësäure ab, kocht das Filtrat mit Bleioxydhydrat kurze Zeit, filtrirt, scheidet durch Schwefelwasserstoff das gelöste Blei ab, und dampft die klare filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation ein.

Das Glycocoll kann auch künstlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure erhalten werden. Es bildet farblose oft grosse, harte Krystalle von rhomboëdrischer Form oder vierseitige Prismen, von süssem Geschmacke, bei 170^0 schmelzend und sich zersetzend. Sie lösen sich in 4,3 Theile kaltem Wasser, schwer in heissem Weingeist, sind unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether; die Lösungen haben saure Reaction; das Glycocoll verbindet sich mit Metalloxyden und Säuren und krystallisirt aus Lösungen, die neutrale Alkalisalze enthalten, leicht mit diesen in Verbindung. Siedende Lösung von Glycocoll löst Kupferoxydhydrat zu einer blauen Flüssigkeit auf, welche concentrirt beim Erkalten dunkelblaue Nadeln von Glycocoll-Kupferoxyd ausscheidet. Diese Kupferverbindung ist in Alkohol unlöslich. Ebenso löst Glycocoll im Sieden der Lösung Silberoxyd. Mit überschüssiger Salzsäure abgedampft giebt es in Wasser oder Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle von der Zusammensetzung $C_4H_5NO_4$, ClH. Kupferoxydul wird von Glycocolllösung gleichfalls gelöst. Durch salpetrige Säure wird es in Glycolsäure, Sticktsoff und Wasser zerlegt. Fermente scheinen ebenso wenig, als Kochen mit verdünnter Alkalilauge oder Säuren auf das Glycocoll einzuwirken.

Die Leichtlöslichkeit des Glycocoll in Wasser, Unlöslichkeit in Alkohol und Aether sowie die grosse Löslichkeit der salzsauren Verbindung in Alkohol machen es bei nicht zu geringer Menge des Untersuchungsmaterials ziemlich leicht, das Glycocoll von den anderen Stoffen zu trennen, mit denen es in gemeinschaftlichen Lösungen gefunden wird. Die Krystallisation, der süsse Geschmack,

das Verhalten der Lösung gegen Kupferoxydhydrat sind die hauptsächlichsten Anhaltspuncte zur Erkennung.

Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$.

101. Das Leucin ist ein constantes Fäulnissproduct der Albumin- und Leimstoffe; es bildet sich aus diesen Körpern sowie aus Horn auch durch Behandlung mit Aetzalkalien oder Kochen mit Schwefelsäure. Als normaler Bestandtheil findet es sich reichlich in der Pancreasflüssigkeit, auch ist es in der Milz, Thymus, Thyreoïdea, den Speicheldrüsen, Leber, Nieren und Nebennieren, Gehirn und Lymphdrüsen enthalten. Im Schmutze auf der Haut (gefaulter Epidermis), verdickten Nägeln an den Zehen, in der Schaafwolle, Ichthyosisschuppen, Atherombälgen findet es sich neben Tyrosin und trägt durch seine fortdauernde Zersetzung wesentlich zum üblen Geruche unrein gehaltener Hautflächen (stinkende Fussschweisse) bei. Im Harne findet es sich nur in bestimmten Fällen von Lebererweichung, in diesen aber sehr reichlich. Im Eiter ist es oft gefunden. Bei Insecten, Spinnen und Krebsen ist sein Vorkommen constatirt. Es findet sich fast stets in Gesellschaft von Tyrosin.

Um das Leucin rein zu gewinnen, ist nur die synthetische Darstellung zu empfehlen. Man kocht dazu eine Mischung von Valeraldehyd, Blausäure und Salzsäure in einer Retorte, bis das ölig geschmolzene Valeraldehydammoniak verschwunden ist, dampft zur Trockne ab, kocht den Rückstand mit Wasser und Bleioxydhydrat, filtrirt, entfernt das Blei durch Schwefelwasserstoff, verdunstet das Filtrat im Wasserbade, löst den Rückstand in heissem schwachen Weingeist und lässt zur Krystallisation erkalten und verdunsten.

Aus Hornspähnen stellt man das Leucin durch 24stündiges Kochen von 2 Thl. Hornspähnen mit 5 Thl. Schwefelsäure, die mit 13 Thl. Wasser verdünnt ist, unter häufigem Ersatze des verdampfenden Wassers dar. Man filtrirt, nachdem man die noch heisse Flüssigkeit mit Kreide übersättigt hat, und dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, fällt den gelösten Kalk mit Oxalsäure aus, filtrirt und dampft nun zur Krystallisation ab. Man reinigt es noch durch Kochen mit Bleioxydhydrat u. s. w. wie es in der ersten Darstellungsweise beschrieben ist.

Das Leucin bildet glänzende, weisse, ausserordentlich dünne und leichte Krystallblättchen, die sich mit Wasser nur sehr langsam benetzen. Es löst sich in etwa 27 Theile kalten, leichter in heis-

sem Wasser, in 1040 Theilen kalten und 800 Theilen siedenden Alkohol. Wenn das Leucin unrein ist, sowie man es aus thierischen Flüssigkeiten fast allein gewinnt, ist es viel leichter löslich in Wasser und insbesondere auch löslicher in Weingeist. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in runden Kugeln und Knollen, die ziemlich schwach lichtbrechend sind und sich hierin von den sonst ähnlichen Abscheidungen harnsaurer Salze unterscheiden, da deren Contouren sehr dunkel und scharf erscheinen. Die Kugeln und Knollen des Leucin zeigen sich entweder ganz hyalin oder sie zeigen radiale Streifung oder bestehen deutlich aus radial gruppirten sehr dünnen Blättchen.

In Alkalien auch Ammoniak, ebenso in verdünnten Säuren löst sich Leucin leicht auf. In concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure wird es auch ohne Zersetzung gelöst. Vorsichtig auf 170° erhitzt schmilzt es und sublimirt grösstentheils unzersetzt, beim schnellen Erhitzen über 170° zersetzt es sich unter Entwickelung von Kohlensäure, Ammoniak und Amylamin. Das Leucin verhält sich gegen Säuren, Basen und Salze dem Glycocoll völlig analog, löst Kupferoxydhydrat ohne es beim Kochen zu reduciren, und verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Verbindungen, durch salpetrige Säure wird es in Leucinsäure, Wasser und Stickstoff zerlegt, durch faulende Stoffe wird es in wässriger Lösung in Baldriansäure und Ammoniak unter Wasseraufnahme umgewandelt; dieselbe Verwandlung erleidet es, wenn man es in alkalischer Lösung stehen lässt oder mit Aetzkali zum Schmelzen erhitzt.

Um in Gewebsflüssigkeiten Leucin nachzuweisen, zerkleinert man die Organe am Besten mit der Fleischschneidemaschine, extrahirt sofort mit kaltem Wasser, colirt, presst den Rückstand in einer starken Presse aus, extrahirt nochmals mit Wasser, colirt und presst aus. Die colirten Flüssigkeiten werden durch Kochen, schwaches Ansäuern mit Essigsäure und Filtriren von Albuminstoffen befreit, dann mit Bleiessig gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und das Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand wird mit kochendem Alkohol extrahirt, filtrirt, das Filtrat zum Syrup verdunstet. Ist Leucin vorhanden, so krystallisirt es nach einem oder mehreren Tagen in Kugeln und Knollen aus*), in wohl ausgebildeten Krystallen erhält man es nicht, höchstens als glänzende Blättchen. Es ist bis jetzt keine allgemeine Methode bekannt, um es von

*) Vergl. Frerichs und Städeler Müller's Archiv 1856. p. 37.

einer grossen Anzahl anderer Stoffe, mit denen es zusammen in den Geweben vorkommt, zu trennen, es muss in dieser Beziehung daher auf die unten für die einzelnen Gewebe empfohlenen Vorschriften verwiesen werden, doch möchte es in den meisten Fällen zweckmässig sein, die abgeschiedene Masse in etwas Ammoniak zu lösen, mit essigsaurem Bleioxyd zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht, zu filtriren, mit ein wenig Wasser den Niederschlag zu waschen, ihn dann in Wasser zu vertheilen, Schwefelwasserstoff durchzuleiten und nach Abfiltriren des Schwefelbleies die Flüssigkeit zur Krystallisation auf dem Wasserbade zu verdunsten.

Um sich zu vergewissern, dass die erhaltenen Kugeln, Knollen oder Blättchen aus Leucin bestehen, (diese Formen haben so wenig Characteristisches, dass sie durchaus nicht als hinreichendes Kennzeichen des Leucin gelten können,) ist es zweckmässig dieselben durch Auspressen zwischen Papier möglichst zu reinigen, aus kochendem Alkohol umzukrystallisiren und folgende Proben mit den wieder erhaltenen Körnern oder Blättchen vorzunehmen.

1. SCHERER's Probe: Man verdampft eine kleine Portion derselben mit Salpetersäure vorsichtig auf Platinblech; bestand die Probe aus Leucin, so bleibt ein ungefärbter, fast unsichtbarer Rückstand, der mit einigen Tropfen Natronlauge erwärmt, je nach der Reinheit des Leucin sich weniger oder mehr gelb bis braun färbt und beim weiteren Concentriren durch Erhitzen über der Flamme sich bald zu einem ölartigen, auf dem Platinbleche ohne Adhäsion herumrollenden Tropfen zusammenzieht.

2. Eine Probe wird im trockenen Probirglase über der Flamme erhitzt. Besteht dieselbe aus Leucin, so schmilzt sie unter Entwickelung eines in öligen Tropfen sich abscheidenden Körpers und Geruch nach Amylamin.

3. Eine nicht zu kleine Probe löst man in wenig Bleizuckerlösung unter Erwärmen. Zur abgekühlten Lösung fügt man Aetzammoniak und erhält, wenn die Probe aus Leucin bestand, Abscheidung von glänzenden Krystallblättchen, die aus Leucinbleioxyd bestehen.

Aus dieser Verbindung des Leucinbleioxydes kann man das Leucin in sehr reinem Zustande gewinnen, wenn man dieselbe abfiltrirt, einmal mit ein wenig Wasser wäscht, dann im Wasser zertheilt, Schwefelwasserstoff hindurchleitet, filtrirt und zur Krystallisation abdampft. Ist das Leucin rein dargestellt, so ist besonders seine Sublimation in wolligen Massen (wie Zinkoxyd) characteristisch.

Leucinsäurenitril $C_{12}H_{11}NO_2$.

Das Leucinsäurenitril oder Leucinimid genannt, wurde bei der Darstellung von Leucin aus faulenden Albuminstoffen von Bopp*) zuerst erhalten und durch Alkohol aus dem hauptsächlich aus Tyrosin bestehenden Rückstande ausgezogen. Später wurde es in reinem Zustande dargestellt. Es ist ein in voluminösen, farblosen, in Alkohol leicht löslichen, beim Erhitzen unzersetzt sublimirenden Nadeln krystallisirender Körper, der auch künstlich durch Einwirkung von wasserfreier Salzsäure auf Leucin erhalten ist. Bei der Darstellung aus Horn oder Albuminstoffen soll es erst beim häufigen Abdampfen der Lösungen des Leucin aus diesen gebildet werden.

Butalanin $C_{10}H_{11}NO_4$.

Dieser dem Glycocoll und Leucin homologe Körper ist von Gorup-Besanez**) in der Milz und Pancreas des Rindes neben Leucin gefunden. Es ist wenig löslich in Wasser oder Alkohol, zum Theil unzersetzt sublimirbar, krystallisirt in glänzenden farblosen Prismen und ist noch wenig untersucht.

Tyrosin $C_{18}H_{11}NO_6$.

102. Man hat Tyrosin bis jetzt nur in Gesellschaft von Leucin gefunden in der Milz und Pancreas vom Rinde in sehr geringer Quantität. Reichlich findet es sich allein neben viel Leucin im Harne in gewissen Fällen von Lebererweichung, während in den gewöhnlichen Fällen der sog. acuten gelben Leberatrophie weder Leucin noch Tyrosin im Harne zu finden sind. Auch im Harne schwerer Typhen, Variola u. s. w. findet sich weder Leucin noch Tyrosin. In Hautschuppen von Pellagra, sowie in verdickten Nägeln und Fäulnissproducten der Epidermis, wie sie sich bei schweissigen Füssen finden, ist Tyrosin und Leucin enthalten, ebenso in den Atheromcysten der Haut. In verschiedenen niederen Thieren ist es gefunden und tritt als constantes Product bei der Fäulniss von Eiweissstoffen auf, so besonders im alten Käse.

Man stellt das Tyrosin am Besten durch Kochen von Hornspähnen mit Schwefelsäure dar, so wie diese Behandlung bezüglich der Gewinnung des Leucin im vorigen Paragraphen beschrieben ist. Nachdem man mit Oxalsäure den Kalk ausgefällt und die filtrirte Flüssigkeit eingedampft hat, scheidet sich beim Erkalten und Stehen zunächst viel Tyrosin mit dem Leucin aus und kann durch seine viel geringere Löslichkeit in Wasser getrennt und aus der ammoniakalischen Lösung umkrystallisirt werden. In sehr bedeutenden Quantitäten gewinnt man es aus Norwegischem „gamle ost“, wenn man denselben mit kochendem Wasser auslaugt, mit ba-

*) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 49. 16.

**) Ebendas. Bd. 98. 15.

sisch essigsaures Bleioxyd fällt, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff das Blei in dem Filtrate fällt, zur Krystallisation eindampft, das Leucin mit schwachem Weingeist auszieht und den Rückstand aus ammoniakalischer Lösung krystallisiren lässt.

Das gereinigte Tyrosin bildet farblose, seidenglänzende, sehr feine mikroskopische Nadeln ohne Geschmack und ohne Geruch, die nicht sublimirbar sind, sondern beim Erhitzen unter Geruch nach verbranntem Horne sich zersetzen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol oder Aether. In heissem Wasser löst es sich und krystallisirt nach dem Erkalten allmählich fast vollständig aus. In Ammoniak, fixer Alkalilauge, auch in Lösungen kohlensaurer Alkalien, selbst in alkoholischen Alkalilösungen löst es sich leicht, ebenso in concentrirten oder verdünnten Mineralsäuren, schwer löslich ist es in Essigsäure. Wird Tyrosin in starker Salpetersäure gelöst, so scheidet sich aus dieser Lösung nach einiger Zeit ein gelbes Krystallpulver von salpetersaurem Nitrotyrosin ab, welches in Alkalien mit rother Farbe gelöst wird. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Tyrosin vorübergehend schön roth, erwärmt man die Lösung (Bildung von Tyrosinschwefelsäure), sättigt dann mit kohlensaurem Kalke nach Verdünnen mit Wasser und versetzt die entstehende neutrale Lösung mit neutralem Eisenchlorid, so erhält man eine schön violette Färbung (Piria's Reaction auf Tyrosin). Mit kochender Salpetersäure behandelt liefert Tyrosin viel Oxalsäure. Versetzt man eine Lösung von Tyrosin mit einigen Tropfen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und erhitzt zum Kochen, so färbt sich die Flüssigkeit bald rosenroth und allmählich bildet sich ein rother flockiger Niederschlag; an dieser Reaction (von Hoffmann) wird das Tyrosin noch erkannt, wenn auch der Gehalt der Lösung noch nicht ein Promille beträgt. Durch Bleisalze wird Tyrosin nicht gefällt.

Zur Aufsuchung des Tyrosin in Flüssigkeiten oder Geweben kommt derselbe Gang der Behandlung in Anwendung, welcher für das Leucin im vorigen Paragraphen beschrieben ist. Nachdem man, wie es dort vorgeschrieben ist, mit Bleiessig gefällt und durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt, filtrirt und eingedampft hat, zieht man mit kochendem Alkohol das Leucin aus und behält im Rückstande das rohe Tyrosin, welches aus kochendem Wasser oder ammoniakalischer Lösung umkrystallisirt wird.

Zur Erkennung des Tyrosin dienen dann ausser dem cha-

racteristischen Aussehen der Krystalle (besonders bei starker Vergrösserung) noch die folgenden Proben:

1. HOFFMANN's Probe: Man übergiesst eine kleine Probe der Krystalle im Probirglase mit etwas Wasser, fügt einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, erhitzt und erhält einige Zeit im Sieden. Ist Tyrosin vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit schön rosenroth und giebt später einen rothen Niederschlag.

2. PIRIA's Probe: Man übergiesst eine kleine Probe der Krystalle im Uhrglase mit ein Paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure, erwärmt einige Zeit mässig, versetzt nach dem Erkalten die Lösung mit etwas Wasser und trägt kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt so lange ein, als Aufbrausen erfolgt, filtrirt, dampft nöthigenfalls bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen ab und versetzt dann mit ein Paar Tropfen neutraler Eisenchloridlösung. Ist Tyrosin vorhanden, so zeigt sich eine violette Färbung der Flüssigkeit. Diese Probe ist sehr scharf.

3. SCHERER's Probe: Dampft man Tyrosin mit Salpetersäure vorsichtig auf Platinblech ab, so färbt sich die Masse schnell lebhaft pommeranzengelb und es bleibt nach dem Abdampfen ein glänzender, tief gelbgefärbter Rückstand, der mit ein Paar Tropfen Natronlauge benetzt, eine rothgelbe Flüssigkeit giebt, bei deren Verdunsten ein schwarzbrauner Rückstand bleibt. Diese Probe ist empfindlich und schnell ausführbar, kann aber leicht zu Verwechselung mit anderen Körpern Veranlassung geben.

Sarkin $C_{10}H_4N_4O_2$.

103. Das Sarkin, auch Hypoxanthin genannt, findet sich in geringen Quantitäten in dem Safte der Muskeln, Milz, Leber, im leukämischen Blute stets in Begleitung von Xanthin. Da die Unterscheidung des Sarkin von Xanthin schwierig ist, so ist näher zu untersuchen, in wie weit ausser der Milz- und Fleischflüssigkeit sein Vorkommen sich constatiren lässt. Hinsichtlich der Darstellung siehe unten den Weg der Aufsuchung in den Flüssigkeiten der Organe.

Das Sarkin bildet farblose, mikroskopische, sehr feine Nadeln, löst sich in 300 Theilen kalten, in 78 Theilen siedenden Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Leicht löslich ist es in selbst verdünnten Alkalilaugen, Aetzammoniak und verdünnten Mineralsäuren. Auch in concentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es leicht gelöst. Es verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen zu theil-

weise gut krystallisirenden Verbindungen. In verdünntem Barytwasser gelöst, giebt das Sarkin bei Zusatz von concentrirter Barytlösung einen krystallinischen Niederschlag $C_{10}H_4N_4O_2$, $2BaHO_2$. Durch salpetersaures Silberoxyd sowie durch essigsaures Kupferoxyd werden wässrige Sarkinlösungen gefällt. Der durch Silberlösung bewirkte Niederschlag $C_{10}H_4N_4O_2$, $NAgO_6$ ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in heisser starker Salpetersäure wird er gelöst und fällt beim Erkalten in Krystallschuppen nieder. Kocht man den Niederschlag mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen gelatinösen Niederschlag von $C_{10}H_4N_4O_2$, Ag_2O_2. Auch die Verbindungen des Sarkin mit Zinkoxyd, Quecksilberoxyd sind in Wasser unlöslich. Durch Fällung mit essigsaurem Kupferoxyd erhält man Sarkinkupferoxyd als graubraunen Niederschlag. Löst man Sarkin in wenig siedender concentrirter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten salzsaures Sarkin in perlmutterglänzenden Tafeln ab, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_4N_4O_2$, HCl besitzen. Löst man diese in heissem Wasser und fügt Platinchlorid hinzu, so erhält man beim Erkalten Krystalle eines Doppelsalzes $C_{10}H_4N_4O_2$, HCl, $PtCl_2$. Verdampft man eine Lösung von Sarkin in Salpetersäure vorsichtig zur Trockne, so bleibt ein farbloser Rückstand, der in Kalilauge ohne Färbung gelöst wird. Wenn man dagegen mit Salpetersäure stärker erhitzt, so erhält man beim Verdampfen einen gelben Rückstand, der durch Alkalilauge roth gefärbt wird.

Um in Gewebsflüssigkeiten, Blut u. s. w. Sarkin aufzusuchen, ist es zweckmässig, die zerkleinerten Massen mit Wasser kalt zu extrahiren, zu coliren, auszupressen, durch Aufkochen die Eiweissstoffe zu coaguliren, die darauf filtrirte Flüssigkeit mit Barytwasser zu versetzen, so lange ein Niederschlag entsteht, durch Einleiten von Kohlensäure den überschüssigen Baryt zu fällen, zum Kochen zu erhitzen, zu filtriren und die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen einzudampfen. Lässt man dann einige Zeit kalt stehen, so krystallisirt etwa vorhandenes Kreatin aus. Die abgegossene Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Man kocht diesen Niederschlag mit Wasser aus, zertheilt ihn nach dem Abfiltriren des Waschwassers in heissem Wasser, fällt durch Schwefelwasserstoff das Kupfer aus, filtrirt siedend und dampft die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein. Beim Erkalten scheidet sich das Sarkin aus. Zur Reinigung kocht man dasselbe noch mit Bleioxydhydrat kurze Zeit, filtrirt heiss, entfernt durch Schwefel-

wasserstoff das Blei aus der Lösung und dampft die heiss filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein; beim Erkalten scheidet sich dann das Sarkin flockig aus. Bezüglich der Unterscheidung vom Xanthin siehe dieses im folgenden Paragraphen.

Xanthin $C_{10}H_4N_4O_4$.

105. Schon 1819 in einem Blasensteine vom Menschen gefunden, blieb das Xanthin, auch Xanthicoxyd genannt, da es sich nur äusserst selten in menschlichen Blasensteinen fand, sehr wenig untersucht. Jetzt kennt man es als constanten Bestandtheil des menschlichen Harns, sein Vorkommen in der Leber, in der Milz, im Pancreas, Thymus, Gehirn, auch im Muskelfleische von Säugethieren und Fischen ist jetzt unzweifelhaft, doch findet es sich stets nur in geringen Quantitäten. Künstlich ist es durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Guanin dargestellt.

Das Xanthin bildet im reinen Zustande ein farbloses Pulver, welches gerieben Wachsglanz annimmt, kaum in kaltem Wasser, auch wenig in kochendem löslich ist. In Alkohol oder Aether ist es ganz unlöslich. In Alkalilauge, auch in Ammoniak löst es sich leicht, beim Verdunsten der concentrirten ammoniakalischen Lösung scheidet sich das Xanthin in Gruppen von Krystallblättchen aus, Auch in Säuren löst es sich, wenn sie concentrirt sind, das salzsaure Xanthin scheidet sich in kleinen Prismen ab, die in Wasser sehr wenig löslich sind, das gleichfalls krystallinische schwefelsaure Xanthin wird durch Wasser der Schwefelsäure beraubt. Die salpetersaure Lösung des Xanthin giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen flockigen Niederschlag, der beim Kochen sich leichter löst, als das salpetersaure Sarkinsilberoxyd, beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln oder Blättchen sich wieder ausscheidet. Die Lösung des Xanthin in Ammoniak giebt wie das Sarkin einen gallertigen flockigen Niederschlag $C_{10}H_4N_4O_4$, Ag_2O_2. Erhitzt man denselben mit überschüssiger Silberlösung zum Kochen, so schwärzt er sich.

Die ammoniakalische Lösung des Xanthin wird durch Chlorzink oder Chlorcalcium oder essigsaures Bleioxyd gefällt.

Die wässrige Lösung wird durch essigsaures Kupferoxyd erst beim Kochen in gelbgrünen Flocken gefällt.

Mit Salpetersäure abgedampft giebt eine Probe Xanthin einen gelben Rückstand, der durch Natronlauge roth und dann beim Erhitzen purpurroth gefärbt wird.

Bringt man in einem Uhrglase in Natronlauge etwas Chlorkalk,

rührt um und trägt eine Probe Xanthin ein, so bildet sich um die Körnchen desselben zuerst ein dunkelgrüner, bald sich braunfärbender Hof, der dann wieder verschwindet.

Zur Aufsuchung des Xanthin in Harnsteinen dienen hauptsächlich folgende Eigenschaften desselben: 1. Die Löslichkeit in Aetzammoniak. 2. Das Verhalten gegen Salpetersäure beim Abdampfen zur Trockne und beim nachherigen Zusatze von Alkalilauge. 3. Das Verhalten gegen Natronlauge und Chlorkalk. Zur Bestätigung dient das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd in der salpetersauren sowie in der ammoniakalischen Lösung. Zur Trennung von Sarkin behandelt man beide mit concentrirter Salzsäure und dann mit Wasser, das salzsaure Sarkin löst sich viel leichter in Wasser auf, ebenso das salzsaure Guanin als die Xanthinverbindung.

Steine, welche Xanthin enthalten, scheinen stets fast allein aus diesem Stoffe gebildet zu sein.

Um aus thierischen Organen Xanthin zu erhalten, verfuhr Städeler wie folgt: Die zerhackten, mit Glaspulver zerriebenen Organe wurden mit Weingeist zum dünnen Brei angerührt, erwärmt und ausgepresst. Der Rückstand wird hierauf einige Stunden lang mit Wasser von 50^0 digerirt, die abgepresste Flüssigkeit mit dem weingeistigen Auszuge vereinigt. Der Weingeist wird dann abdestillirt, das ausgeschiedene Albumin durch Filtration entfernt und das möglichst weit abgedampfte Filtrat erst mit Bleizuckerlösung, dann mit Bleiessig, endlich nach mehrstündigem Stehen mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt. Der Bleiessig und Quecksilberniederschlag werden in Wasser zertheilt, durch Schwefelwasserstoff Blei und Quecksilber gefällt, filtrirt und die Filtrate eingedampft, Sarkin und Xanthin von einander durch Behandlung des Rückstandes mit etwas verdünnter Salzsäure getrennt, das Xanthin bleibt zurück.

Aus Harn wurde Xanthin von Neubauer*) auf folgendem Wege erhalten. Mindestens 100 bis 200 Pfund Harn werden am Besten im Wasserbade auf $^1/_6$ bis $^1/_8$ des ursprünglichen Volumens abgedampft, durch Barytwasser die Phosphorsäure abgeschieden, filtrirt und zum Herauskrystallisiren der Salze weiter eingeengt. Die abgegossene Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, essigsaures Kupferoxyd hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und einige Zeit dabei erhalten. Der schmutzig braune Niederschlag wird abfiltrirt und

*) Neubauer und Vogel Anleitung zur Analyse des Harns. 4. Aufl. S. 20.

mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Waschwasser abgewaschen. Man löst dann den Niederschlag in warmer Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd das Xanthin, diesen Niederschlag löst man in kochender, verdünnter Salpetersäure, filtrirt etwas ungelöst bleibendes Chlorsilber ab; aus der Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten und Stehenlassen allmählich das salpetersaure Xanthin-Silberoxyd ab. Durch Digeriren in Ammoniak befreit man den dann abfiltrirten Niederschlag von Salpetersäure, zerlegt das Xanthin-Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff, filtrirt kochend und dampft ein. Das Xanthin scheidet sich beim Erkalten der concentrirten Lösung in dunkelgefärbten Flocken ab, welche durch Thierkohle in der salpetersauren Lösung gereinigt werden sollen. Das salzsaure Xanthin soll dann durch Ammoniak zerlegt, zur Trockne abgedampft und der Salmiak durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt werden. 600 Pfund Harn lieferten nur etwas über 1 grm. reines Xanthin.

Guanin $C_{10}H_5N_5O_2$.

105. Schon vor längerer Zeit als hauptsächlicher Bestandtheil der Excremente von Spinnen bekannt ist das Guanin, welches im Peru-Guano in wechselnder aber nicht bedeutender Menge gefunden wird, neuerdings auch im Pancreas und der Leber von Menschen und Säugethieren aufgefunden, Auch in diesen Organen findet es sich nur in sehr geringer Menge. Ob die frischen Vogelexcremente Guanin enthalten, ist noch unentschieden.

Um aus dem Peru-Guano Guanin zu gewinnen, kocht man denselben mit verdünnter Kalkmilch aus, so lange die abfiltrirte Flüssigkeit gefärbt erscheint. Uebersättigt man dann die filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure, so wird das Guanin mit etwas Harnsäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure zum Kochen erhitzt, filtrirt und im Filtrate das Guanin durch Ammoniak gefällt.

Das Guanin bildet ein farbloses, amorphes, in Wasser, Alkohol, Aether, auch in Ammoniak unlösliches Pulver. In Aetzkali oder Natronlauge löst es sich leicht, ebenso in Mineralsäuren auch in verdünnten. Es verbindet sich sowohl mit Basen als mit Säuren, kann von letzteren mit 1 oder 2 Aequivalenten Verbindungen eingehen und bildet als einfach salzsaures Salz eine Doppelverbindung mit Platinchlorid. Gegen salpetersaures Silberoxyd verhält es sich in der salpetersauren Lösung wie Xanthin und Sarkin, auch das salpetersaure Guanin-Silberoxyd ist in kalter Sal-

petersäure fast unlöslich, in kochender schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in Krystallnadeln aus.

Durch Untersalpetersäure wird es in Xanthin umgewandelt, dabei bildet sich ein Nitrokörper, der durch Eisenvitriol gleichfalls in Xanthin übergeführt wird.

Durch Salzsäure und chlorsaures Kali wird es zu Kohlensäure, Parabansäure und eine starke in Wasser oder Alkohol leicht lösliche Base Guanidin $C_2H_5N_3$ zerlegt.

Wenn man Guanin mit rauchender Salpetersäure auf Platinblech abdampft, erhält man einen glänzenden gelben Rückstand, der durch Natron roth gefärbt wird und beim Erhitzen purpurrothe Färbung annimmt.

Um Guanin in Organen aufzusuchen, kann man das Verfahren von SCHERER*) befolgen, welches zur Entdeckung des Guanin im Pancreas führte. Die zerkleinerten Organe wurden in kochendes Wasser eingetragen, 5 Minuten im Sieden erhalten, dann colirt, der Rückstand nochmals mit heissem Wasser extrahirt und ausgepresst. Das gewonnene klare Filtrat wurde mit Barytwasser gefällt, filtrirt und die Flüssigkeit unter Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd im Wasserbade eingedampft. Der Kupferniederschlag wurde abfiltrirt und gut ausgewaschen, dann in viel Wasser und Salzsäure kochend gelöst, noch warm mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entfernung des gefällten Schwefelkupfers durch Filtration wurde die Flüssigkeit eingedampft, hierbei schieden sich erst stark gefärbte krystallinische Krusten und Rinden ab, denen sich später nadelförmige Krystalle, ähnlich dem salzsauren Sarkin, beimengten. Diese Krystalle wurden durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Entfärben durch Thierkohle, Abdampfen zur Krystallisation gereinigt.

Dampft man die Lösung der Krystalle mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne ab und zieht mit Wasser aus, so bleibt das Guanin zurück.

Da das Guanin in Wasser unlöslich ist, in verdünnter Salzsäure aber nicht schwer gelöst wird, so ist es von Sarkin und Xanthin auf diese Weise zu trennen, wenn es mit denselben zusammen auftreten sollte.

Harnsäure $C_{10}H_4N_4O_6$.

106. Die Harnsäure ist besonders reichlich im Harne der Vögel, beschuppten Amphibien und der Insecten enthalten, in ge-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112. S. 276.

ringer Menge im Harne des Menschen und mehrer Säugethiere. Die Blasen- und Nierensteine bestehen oft fast ganz aus Harnsäure und harnsauren Salzen. In dem normalen Blute ist Harnsäure bei keinem Thiere nachgewiesen, sie findet sich dagegen reichlich darin nach Unterbindung der Ureteren bei Vögeln und Schlangen, auch sind die Lymphgefässe dann damit überfüllt und sie findet sich dann in jedem Organe. Bei Arthritis und Leukämie ist sie beim Menschen im Blute und Transsudaten nachgewiesen und bildet bei ersterer oft Ablagerungen in den Gelenken und am Periost der Knochen. Auch in Ascitesflüssigkeit bei Carcinom der Bauchhöhle wurde sie gefunden. In der Leber, Milz, den Lungen, Pancreas und Gehirn finden sich geringe Mengen davon beim Menschen und Rinde normal.

Man gewinnt die Harnsäure am Reichlichsten aus Guano, am Reinsten aus Schlangenexcrementen. Die letzteren werden in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt. Das ausgeschiedene harnsaure Natron wird mit verdünnter Salzsäure gekocht, erkalten lassen, die ausgeschiedene Harnsäure abfiltrirt und mit Wasser gut gewaschen.

Die Harnsäure bildet ein krystallinisches farbloses Pulver, wenn sie völlig rein ist; sie fällt jedoch aus allen durch Harnfarbstoff gefärbten Flüssigkeiten oder aus dem Extracte des Guano stets gelbroth bis braun gefärbt nieder, krystallisirt im unreinen Zustande besser als nach völliger Reinigung und wird durch Kohle etc. sehr schwer entfärbt. Die Krystalle sind stets mikroskopische und zwar bilden sich durch Zusatz geringer Mengen Säure zur verdünnten Lösung z. B. Harn von Menschen, ebenso bei der sauren Gährung des Harns rhombische Tafeln oder Säulen oft mehre in einander verwachsen, deren stumpfe Winkel meist stark abgerundet sind. Zuweilen zeigen sich spitzwetzsteinförmige unvollkommene Krystalle. Ist schnell durch viel starke Säure die Harnsäure abgeschieden, so stellt sie vierseitige gestreifte oft treppenartig an einander gereihte Prismen mit ziemlich vertical zu den Prismenflächen aufgesetzter Endfläche dar. Diese Krystalle sind wasserfrei sie lösen sich in 14000 Thl. kaltem oder 1800 Thl. kochendem Wasser gar nicht in Alkohol oder Aether. Die Harnsäure ist geschmack- und geruchlos, nicht flüchtig beim Erhitzen. Für sich erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung von Harnstoff, Cyansäure, kohlensaurem Ammoniak, Blausäure, und es bleibt Kohle zurück. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert sie Ammoniak und Kohlensäure. Von heisser Salpetersäure wird sie unter Aufbrausen

gelöst und zersetzt, mit verdünnter Salpetersäure abgedampft giebt sie beim Trocknen des Rückstandes einen rothen Körper, welcher durch eine Spur Aetzammoniak schön purpurroth, durch Kali- oder Natronlauge prächtig violettblau gefärbt wird (purpursaures Ammoniak oder Murexid und purpursaures Kali oder Natron). Kalte sehr starke Salpetersäure mit Harnsäure allmählich gesättigt stehen gelassen giebt eine Krystallisation von Alloxan, verdünnte Salpetersäure bildet Alloxantin. Trägt man in ein kochendes Gemenge von 1 Thl. Harnsäure und 2 Thl. Wasser Bleihyperoxyd so lange ein, als es sich entfärbt, so hat sich die Harnsäure in Oxalsäure, Harnstoff und Allantoïn zerlegt. Dieselbe Zersetzung erhält man durch Einwirkung von Ferridcyankalium auf alkalische Lösung von Harnsäure.

Die Harnsäure löst sich nicht in Aetzammoniak, aber leicht in Kali- oder Natronlauge. Sie löst sich ferner in wässrigen Lösungen neutraler borsaurer, phosphorsaurer, kohlensaurer, milchsaurer, selbst essigsaurer Alkalien (nicht in den Ammoniakverbindungen dieser Säuren), indem sie diesen Säuren einen Theil des Alkali entzieht und saures harnsaures neben saurem borsauren u. s. w. Alkali bildet. Eine Lösung von Harnsäure in Aetzalkalilauge wird durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure in der Kälte gefällt, der Niederschlag ist saures Alkalisalz. Beim Kochen von Harnsäure mit viel Aetzalkali bildet sich Uroxansäure.

Die Salze der Harnsäure sind unlösliche Pulver, nur die Alkalisalze sind ebenso löslich oder löslicher in Wasser als die Säure selbst.

Saures harnsaures Ammoniak $C_{10}H_3N_4O_6$ (NH_4) ist häufig in Harnsedimenten, Blasen und Nierensteinen enthalten, ebenso im Harne der Schlangen und Vögel. Dies Salz bildet entweder mikroskopische, an ihren Formen nicht erkennbare jedoch eckig erscheinende Partikel oder Morgenstern-, Stechapfelformen, Kugel-, Keulen-, Rübenformen. Es löst sich in 1600 Theilen kaltem, viel leichter in warmem Wasser.

Saures harnsaures Natron $C_{10}H_3NaN_4O_6$

Der Hauptbestandtheil der meisten sogenannten Ziegelmehlsedimente im Harne (sedimentum lateritium), in Harnsteinen gleichfalls häufig Hauptbestandtheil, ebenso im Vogel- und Schlangenharn. Die Formen, in denen dieses Salz sich ausscheidet, stimmen mit denen des harnsauren Ammoniak völlig überein. Aus eingedampften Harnrückständen scheidet sich dies Salz stets in Kugeln und Knollen aus, welche denen des Leucin sehr ähnlich sind, aber

dunklere Contouren haben. Es löst sich in 1100—1200 Theilen kaltem oder 125 Theilen kochendem Wasser und dieser bedeutende Unterschied in der Löslichkeit je nach der Temperatur bedingt die Ausscheidung des Salzes beim Erkalten des auch bei relativ grossem Gehalte davon klar gelassenen Harns. Es dient diese leichte Löslichkeit dieser Niederschläge beim Erwärmen des Harns zur Erkennung des harnsauren Natrons.

Das saure harnsaure Kali in jeder Beziehung dem Natronsalz ähnlich findet sich gleichfalls häufig in Harnsedimenten, löst sich in etwa 800 Theilen kaltem und 70—80 Theilen kochendem Wasser.

In den Harnsedimenten kommen auch harnsaure Alkalisalze vor, welche etwas mehr oder weniger Alkali als die oben beschriebenen haben*); ein ähnliches Natronsalz, dem man die Formel $C_{10}H_4N_4O_6 + C_{10}H_3NaN_4O_6$ geben könnte, findet sich in den arthritischen Ablagerungen auf den Gelenkknorpeln.

Sowie die Harnsäure selbst haben auch die erwähnten Salze derselben grosse Neigung, Farbstoffe aus dem menschlichen Harne bei ihrem Ausfallen mit sich niederzureissen, während die Ablagerungen in den Gelenken, ebenso die Ausscheidungen bei Vögeln im Harne sowie nach Unterbindung der Ureteren derselben in den verschiedensten Organen schneeweiss erscheinen.

Durch Essigsäure oder Salzsäure werden alle erwähnten Salze leicht unter allmählichem Absatze krystallisirter Harnsäure zerlegt. Löst man Harnsäure in Natronlauge und fügt einen Ueberschuss von Chlorammonium hinzu, so bildet sich alsbald oder nach einiger Zeit ein flockiger Niederschlag von harnsaurem Ammoniak.

Versetzt man eine Lösung von Harnsäure in Natronlauge mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so tritt besonders beim Erwärmen Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul ein und es bildet sich ein weisser Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul, durch Zusatz von mehr Kupfersalz und Kochen erhält man freies Kupferoxydul. Auch Indigolösung wird durch Harnsäure in alkalischer Lösung schnell und reichlich entfärbt.

Durch basisch essigsaures Bleioxyd wird die Harnsäure aus ihren Lösungen gefällt.

107. Zur Aufsuchung und Nachweis der Harnsäure im Harne versetzt man denselben, wenn er frei von Eiweiss und nicht

*) Bence Jones Chem. Centralbl. 1862. S. 872. und R. Maly ebendaselbst 1863. S. 581.

sehr diluirt ist, mit Salzsäure und lässt 24 Stunden stehen; bei Gegenwart von Albumin bedient man sich besser der Essigsäure, doch ist es zweckmässiger, durch Kochen erst das Eiweiss zu coaguliren und die filtrirte, etwas eingedampfte Flüssigkeit erst mit der Essigsäure zu versetzen. Verdünnte Harne werden vor dieser Behandlung zuerst auf ein kleines Volumen abgedampft und dann mit der Säure versetzt. Es ist zur Auffindung der Harnsäure wichtig, die etwa vorhandenen Sedimente zu beachten, häufig fällt im diabetischen Harne die ganze Harnsäure als sandiges, rothes Krystallpulver binnen kurzer Zeit aus und kann dann leicht übersehen werden. Wäscht man die nach 24 bis 48stündigem Stehen abgeschiedenen Harnsäurekrystalle mit Wasser, dann mit Alkohol, so wird der Farbstoff möglichst entfernt und etwa gefällte Benzoë- oder Hippursäure gelöst. Zur weiteren Reinigung kann man in wenig Natronlauge den Harnsäureniederschlag lösen, mit Chlorammonium saures harnsaures Ammoniak fällen und dies mit Salzsäure nach dem Abfiltriren zerlegen.

Um aus Blut, Lymphe, Transsudaten, Harnsäure darzustellen, erhitzt man die nöthigenfalls mit Wasser verdünnte Flüssigkeit zum Sieden, filtrirt die Eiweissmassen heiss ab, dampft das Filtrat zur Trockne ein, extrahirt den Rückstand mehrmals mit kochendem Wasser, filtrirt heiss, dampft die Filtrate auf ein kleines Volumen ein, versetzt dann mit Essigsäure und lässt 24 bis 48 Stunden zur Krystallisation stehen. Die Reinigung der ausgeschiedenen Säure geschieht so wie es oben für die aus dem Harne dargestellte Harnsäure angegeben ist.

Aus Milz, Leber u. s. w. erhält man sie ebenso durch Auslaugen der zerkleinerten Organe mit viel schwach erwärmtem Wasser, Coliren, Erhitzen zum Kochen, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes erst mit Alkohol, dann mit heissem Wasser. Aus dem letzteren Extracte wird die Harnsäure gewonnen so wie es für das Blut u. s. w. oben angegeben ist.

Hat man nach den beschriebenen Methoden eine Substanz als Niederschlag von mehr oder weniger deutlicher krystallinischer Form erhalten, so prüft man 1. zunächst die Form und Farbe der Krystalle unter dem Mikroskope. Die Färbung der Harnsäurekrystalle ist fast immer gelb bis dunkelbraun, ihre Form dagegen sehr wechselnd, Wetzstein-, Tonnenform, rhombische Tafeln, gestreifte Prismen u. s. w.

2. Prüft man einen Theil der Masse mittelst Salpetersäure und Ammoniak.

Murexidprobe.

Man bringt ein Wenig der zu prüfenden Substanz auf einen Porcellantiegeldeckel oder Uhrglas, fügt ein Paar Tropfen Salpetersäure hinzu, erhitzt und verdampft dann bei mässiger Wärme unter Blasen zur völligen Trockne. Bestand die Masse aus Harnsäure, so wird sie sich in der Salpetersäure lösen und beim Abdampfen eine gelbliche, beim völligen Trocknen eine rothe Masse geben, und es wird diese Masse prachtvoll purpurroth, wenn man einen Tropfen Aetzammoniak von der Seite hinzufliessen lässt, sie wird dagegen blauviolett, wenn man statt dessen einen Tropfen Kali- oder Natronlauge zufliessen lässt. Jeder Ueberschuss von Ammoniak oder fixer Alkalilauge ist ebenso zu vermeiden, als zu starkes Erhitzen beim Abdampfen und Trocknen der Lösung der Substanz in Salpetersäure.

3. Zur Bestätigung lässt sich noch das Verhalten der Harnsäure gegen Natronlauge und Ammoniak andererseits benutzen. Man löst eine nicht zu kleine Portion in wenig Natronlauge, filtrirt, wenn etwas ungelöst blieb, versetzt das Filtrat mit Chlorammonium im Ueberschusse und lässt wenn nicht sofort ein Niederschlag entstand, einige Zeit stehen. Es wird sich, wenn die Flüssigkeit nicht ausserordentlich verdünnt ist, ein flockiger Niederschlag von saurem harnsauren Ammoniak gebildet haben, der in Aetzammoniak also nicht löslich ist und auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure sich allmählich wieder in Krystalle freier Harnsäure umwandelt.

4. Auch das Verhalten der Harnsäure gegen Natronlauge und etwas Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (siehe oben) kann man zur Bestätigung benutzen.

Alloxan $C_8H_2N_2O_8$ hat Liebig*) einmal in einer schleimigen Masse, die bei einem Darmcatarrh abgegangen war, aufgefunden. Das Alloxan ist sonst nirgends im thierischen Körper aufgefunden, aber seine nahe Beziehung zur Harnsäure bekannt. Es bildet sich, wie oben bei der Harnsäure angegeben ist, durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Harnsäure, man erhält es aber auch durch Behandlung von Harnsäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Es bildet grosse farblose Krystalle beim Erkalten der heiss gesättigten wässrigen Lösung, die Krystallwasser enthalten $C_8H_2N_2O_8 + 8HO$; die wässrige Lösung reagirt sauer und färbt die Haut roth, verbreitet dabei einen unangenehmen Geruch. Ueber 100^0 erhitzt färbt es sich rothbraun, an der Luft wird es bald undurchsichtig und färbt sich rosenroth, durch Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff wird es in Alloxantin verwandelt, bei der letzteren Reduction scheidet sich Schwefel ab.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 121. S. 80.

Liebig löste die eingetrocknete Masse in Wasser, brachte die Lösung in eine unten mit Pergamentpapier geschlossene Graham'sche Zelle, stellte diese in destillirtes Wasser und überliess das Ganze einer 24stündigen Dialyse. „Das Wasser zeigte sich dann farblos, von schwach salzigem Geschmack, gab auf Platinblech eingetrocknet und erhitzt einen rothen Fleck. Eine Portion davon gab mit einem Tropfen Blausäure und dann mit Ammoniak versetzt sogleich beim Reiben an der Glaswand in der Flüssigkeit mit einem Glasstabe feine weisse Nadeln von Oxalan; mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt trübte sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Schwefelmilch und gab dann mit Barytwasser einen violettblauen Niederschlag; etwas eingetrocknet und mit Ammoniak versetzt bildete sich nach einiger Zeit gallertartiges mykomelinsaures Ammoniak."

Liebig war auf die Vermuthung gekommen, dass die Masse Alloxan enthalte, weil die an der Gefässwandung hinaufgezogene eingetrocknete Masse eine rosenrothe Farbe angenommen hatte, eine Erscheinung, die an den Excrementen bei folliculären Dickdarmcatarrhe sehr häufig zur Beobachtung kommt, und ist es wohl um so wichtiger, diese Untersuchung öfter zu wiederholen, als Liebig selbst es für möglich hält, dass die obigen Schleimmassen ohne sein Wissen mit Alloxan verunreinigt waren.

Allantoïn $C_8H_6N_4O_6$.

109. Das Allantoïn wurde zuerst in der Allantoïsflüssigkeit des Kalbes, später auch im Harne des neugeborenen Kalbes, ferner im Kindswasser und im Harne neugeborener Kinder innerhalb der ersten 8 Tage nach der Geburt gefunden. Auch bei Erwachsenen soll sich Allantoïn im Harne nach Gerbsäuregebrauch finden.

Man stellt Allantoïn neben Harnstoff durch Einwirkung von Bleihyperoxyd auf eine alkalische Harnsäurelösung dar, es bildet sich aber auch durch Einwirkung von Ozon (Luft über feuchtem Phosphor) auf Harnsäure.

Das Allantoïn krystallisirt in glänzenden durchsichtigen kleinen Prismen, ist geruch-, geschmacklos und ohne Reaction auf Lakmus, in 160 Theilen kaltem Wasser, viel leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in kaltem absoluten Alkohol oder Aether, in heissem Alkohol ziemlich löslich. In Lösungen kohlensaurer Alkalien wird es leichter gelöst. Beim Erhitzen verkohlt Allantoïn ohne zu schmelzen unter Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe. Es verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber mit Metallen. Durch ammoniakalische Silberlösung wird es aus seinen Lösungen gefällt; die niederfallenden weissen Flocken bestehen aus Allantoïn-Silberoxyd; beim Stehen wandeln sich dieselben in Körner um, trocknet man sie bei 100^0, so tritt leicht Reduction von Silber ein. Auch Blei- und Kupferverbindungen des Allantoïn sind leicht zu erhalten. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird Allantoïn gleichfalls gefällt, nicht durch Quecksilberchlorid. Durch Erhitzen

mit concentrirter Schwefelsäure wird Allantoïn in Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd, durch concentrirte Alkalilauge in Ammoniak und Oxalsäure, durch kochende Salpetersäure in Harnstoff und Allantoïnsäure verwandelt.

Um das Allantoïn in Flüssigkeiten aufzusuchen, wäre es wohl zweckmässig, durch Kochen und Filtriren erst die Eiweissstoffe zu entfernen, dann mit salpetersaurem Quecksilberoxyd zu fällen, den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser zertheilt mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, zu filtriren, nach Zusatz von etwas Ammoniak auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen zu verdunsten und dann die klare Flüssigkeit mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu fällen. Man lässt einige Zeit stehen, sammelt das ausgeschiedene Allantoïn-Silberoxyd auf dem Filter, wäscht gut aus, trocknet mit der Luftpumpe über Schwefelsäure einen Theil und wägt, verascht und wägt das zurückbleibende Silber. Das trockene Allantoïn-Silberoxyd soll nach der Formel 40,75 pCt. Ag geben. Aus der übrigen Silberverbindung kann durch Schwefelwasserstoff das Silber abgeschieden und beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit das Allantoïn krystallisirt erhalten werden.

Kynurensäure $C_{32}H_{14}N_2O_{10}$ (?)*)

110. Diese Säure wurde bis jetzt nur im Hundeharne aufgefunden und ist auch hier nicht constant, indem dieser Harn bald Harnsäure bald mehr oder weniger Kynurensäure enthält, stets findet sich von der letzteren nur sehr wenig.

Man stellt sie aus dem Hundeharne dar durch Abdampfen des Harns auf ein kleines Volumen, Zusatz von nicht zu viel Salzsäure und Stehenlassen für mehre Tage. Sie scheidet sich dabei zuerst als gelblich weisses Pulver ab oder in Sternchen feiner mikroskopischer Krystallnadeln. Löst man sie in Alkalien und fällt mit Salpetersäure und lässt an einem warmen Orte stehen, so erhält man sie nach einiger Zeit oft in sehr langen Nadeln von gelblicher Farbe. Sie löst sich in Alkalien auch in den Lösungen alkalischer Erden und wird aus letzterer Lösung durch Kohlensäure abgeschieden, auch sind krystallisirt das Kali- Kalk- und Barytsalz dargestellt. Die Lösung dieser Salze reagirt alkalisch.

Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk giebt sie ein condensirbares nach Benzonitril riechendes Oel; durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie nicht merklich verändert, in concentrirter Salzsäure ist sie löslich, ebenso in verdünnter Schwefelsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure gelöst giebt sie beim Erwärmen Bräunung und beim Zusatz von Wasser einen citronengelben amorphen Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung der Kynurensäure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen dicken weissen beim Erhitzen nicht löslichen Niederschlag.

*) v. Liebig Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 86. S. 125. und Bd. 108. S. 354.

Kreatin $C_8H_9N_3O_4$.

110. Das Kreatin findet sich besonders in dem Safte der willkürlichen und glatten Muskeln der Wirbelthiere und vieler Avertebraten, ist aber in geringerer oder grösserer Menge in den verschiedenen Transsudaten, der Ammiosflüssigkeit, dem Blute auch im Gehirne nachgewiesen. Im normalen Harne findet sich kein Kreatin. Bezüglich der Darstellung siehe unten die Aufsuchungsmethode von NEUBAUER.

Das Kreatin stellt beim Auskrystallisiren aus seinen Lösungen durchsichtige farblose, harte, rhombische Prismen dar von der Formel $C_8H_9N_3O_4 + 2HO$; bei 100^0 getrocknet (selbst auf dem Wasserbade) werden die Krystalle weiss unter Verlust des ganzen Krystallwassers. Es besitzt einen bittern kratzenden Geschmack, löst sich in 74 Thl. kaltem, viel leichter in heissem Wasser, fast gar nicht in Alkohol, ist unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren neutral. Beim Erhitzen über 100^0 wird es leicht zersetzt, mit Säure erhitzt oder nur längere Zeit mit Wasser gekocht verliert es ein Doppelatom Wasser und geht dabei in Kreatinin über. Mit Barytwasser gekocht liefert es Sarkosin ($C_6H_7NO_4$) neben Harnstoff, beim längeren Kochen bildet sich Ammoniak und Kohlensäure. Mit Quecksilberoxyd gekocht in wässriger Lösung giebt es unter Abscheidung von metallischem Quecksilber oxalsaures Methyluramin. Mit seinem Aequivalente einer Säure in wässriger Lösung versetzt und im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet liefert es Salzverbindungen, die sehr unbeständig sind und sauer reagiren. Durch salpetersaures Quecksilberoxyd wird es in Flocken gefällt ebenso durch Chlorzink allmählich in harten warzigen Krystallen aus concentrirter Lösung besonders nach Zusatz von Alkohol. Beim Erhitzen von Kreatin mit Natronkalk erhält man Methylamin.

Zur Auffindung des Kreatin in der Muskelflüssigkeit ist besonders die Methode von NEUBAUER (siehe unten Untersuchung der Muskeln) zu empfehlen. Um es aus Flüssigkeiten zu erhalten, entfernt man durch Kochen die Eiweissstoffe, fällt das Filtrat mit Bleiessig (wobei grosser Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden ist), filtrirt, fällt aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei und dampft bei mässiger Temperatur die Lösung auf ein kleines Volumen ein. Man lässt dann die Lösung eine Woche an einem kühlen Orte stehen, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit etwas Weingeist und prüft dann, ob sie beim Trocknen auf dem Wasserbade weiss un-

durchsichtig werden. Die Fällbarkeit durch salpetersaures Quecksilberoxyd, Reduction von Quecksilberoxyd beim Kochen mit ihrer Lösung giebt dann den weiteren allerdings mangelhaften Nachweis. Am Besten ist noch, es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Kreatinin umzuwandeln und dies nachzuweisen.

Kreatinin $C_8H_7N_3O_2$.

111. Das Kreatinin ist mit Sicherheit bis jetzt nur als constanter Bestandtheil des Harns von Menschen, und einiger Säugethiere nachgewiesen. Man stellt es am Besten aus Kreatin dar, indem man letzteres mit verdünnter Salzsäure $^1/_2$ Stunde lang kocht, dann durch Bleioxydhydrat die Salzsäure neutralisirt, filtrirt, die Flüssigkeit zur Trockne auf dem Wasserbade verdunstet, mit Alkohol den Rückstand extrahirt. Der Alkoholauszug liefert beim Verdunsten Kreatinin krystallisirt.

Noch einfacher erhält man es durch Abdampfen von Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Sättigung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt nach Zusatz von Wasser, Aufkochen, Filtriren und Abdampfen zur Krystallisation.

Das Kreatinin bildet farblose glänzende Prismen (monoklinoëdrisch) von starkätzend alkalischem Geschmacke, rothes Lakmus stark bläuend, nicht flüchtig. Es löst sich in 11,5 Thl. kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, in 100 Thl. kaltem, noch leichter in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether. Es verhält sich wie ein kräftiges Alkali, treibt Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, bildet mit Säuren neutral reagirende, gut krystallisirende Salze, unter denen besonders folgende von Wichtigkeit sind:

Salzsaures Kreatinin $C_8H_7N_3O_2$, HCl durch Abdampfen von Kreatinin mit Salzsäure auf dem Wasserbade erhalten bildet in Wasser leicht lösliche durchsichtige Prismen oder rhombische Tafeln. Die Lösung dieses Salzes wird durch Chlorzink nicht gefällt, wohl aber geschieht die Fällung, wenn dann ausserdem essigsaures Natron im Ueberschusse zugesetzt wird.

Das Salzsaure Kreatinin Platinchlorid. ($C_8H_7N_3O_2$, HCl, $PtCl_2$) bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche orangerothe Prismen und Nadeln.

Das Kreatininchlorzink ($C_8H_7N_3O_2$, ZnCl), die wichtigste Verbindung des Kreatinin, wird erhalten, wenn man zu einer

alkoholischen oder nicht allzuverdünnten wässrigen Lösung von Kreatinin säurefreie concentrirte Chlorzinklösung hinzutropft. Es entsteht entweder sofort ein sehr feinkörniger Niederschlag oder bei grösserer Verdünnung bilden sich allmählich schöne Gruppen feiner Nadeln oder Prismen. Aus dem Harnextracte erhält man diese Verbindung nach Zusatz von Chlorzink meist in warzigen Krusten an den Wandungen des Gefässes, dem zahlreiche Büschel und Sterne von Nadeln beigemengt sind. In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr wenig, in heissem Wasser leichter löslich, in Alkohol unlöslich, in Mineralsäuren leicht löslich, durch Kochen mit Bleioxydhydrat wird Zinkoxyd, Chlorblei und freies Kreatinin erhalten.

Das Kreatin wird aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung gefällt 1, durch salpetersaures Silberoxyd; der aus feinen Krystallnadeln bestehende Niederschlag löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. 2, durch Quecksilberchlorid in ähnlicher Weise. 3, durch salpetersaures Quecksilberoxyd und allmählichen Zusatz von kohlensaurem Natron. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd oder mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure oder durch übermangansaures Kali wird es ebenso wie Kreatin unter Bildung von Methyluramin zerlegt.

Zersetzt man Kreatininchlorzink mit Schwefelammonium oder lässt man Kreatinin in unreiner alkalischer Lösung einige Zeit stehen, so geht ein Theil des Kreatinin oder das Ganze unter Wasseraufnahme in Kreatin über.

Zur Auffindung des Kreatinin im Harne dient besonders das Verfahren von Neubauer, welches unten bei der Besprechung der Untersuchung des Harns §. 196. beschrieben ist. Aus der dabei erhaltenen Chlorzinkverbindung isolirt man das Kreatinin durch halbstündiges Kochen derselben mit Wasser und überschüssigem, frischgefällten und gut ausgewaschenen Bleioxydhydrat, Filtriren, Eindampfen der Lösung zur Trockne auf dem Wasserbade, Extraction des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten des filtrirten Auszuges zur Krystallisation. Die stark alkalische Reaction, Fällbarkeit durch salpetersaures Silber, sowie durch Quecksilberchlorid, Reduction von Quecksilberoxyd (auch Kupferoxydhydrat wird von Kreatinin gelöst und beim Kochen reducirt) beim anhaltenden Kochen können zur weiteren Bestätigung dienen, doch gestattet die Chlorzinkverbindung durch ihre Eigenschaften schon hinreichend genaue Ermittelung des Kreatinin.

Cystin $C_6H_7NS_2O_4$.

112. Das Cystin auch Cysticoxyd oder Blasenoxyd genannt findet sich in seltenen Fällen als einziger oder hauptsächlicher Bestandtheil von Blasen- oder Nierensteinen bei Menschen und Hunden und tritt in einzelnen Fällen als Harnbestandtheil meist als krystallinischer Niederschlag von grauweisser Farbe beim Stehen des Harns zunächst an Menge zunehmend auf. In geringer Menge ist Cystin in der Rindsniere und in einer Leber von einem Säufer gefunden.

Aus Cystinsteinen oder Sedimenten stellt man das Cystin durch Lösung in Ammoniak und Verdunstenlassen des Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in schönen Krystallen, sechsseitigen Tafeln oder Rhomboëdern dar, die stets farblos sind und sich hierdurch sowie durch ihre Leichtlöslichkeit in Aetzammoniak von der Harnsäure, die zuweilen ähnlich krystallisirt, unterscheiden. In Wasser ist das Cystin ebenso unlöslich als in Alkohol oder Aether; in Aetzalkalilaugen löst es sich leicht auf und wird beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge unter Bildung von Ammoniak, Schwefelmetall und etwas brennbaren Gases zerlegt. In Lösungen von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali löste es sich leicht aber nicht in kohlensaurem Ammoniak. In Mineralsäuren ist es löslich, auch in Oxalsäurelösung, durch Weinsäure oder Essigsäure wird es nicht gelöst. Mit den Mineralsäuren bildet es krystallisirbare aber leichtzersetzliche Salze. Beim Erhitzen zerlegt es sich unter Entwickelung eines übelriechenden Oels.

Zum N a c h w e i s e des Cystin in Steinen und Sedimenten löst man in Aetzammoniak und lässt verdunsten. Man benutzt dann die Krystallformen, die Löslichkeit in Salzsäure, Fällbarkeit durch kohlensaures Ammoniak ganz besonders aber eine der folgenden beiden Proben zur Erkennung dieses Körpers.

1. Eine Probe Cystin mit ein Paar Tropfen Natronlauge auf Silberblech zum Kochen erhitzt giebt einen nicht wegzuwischenden braunen oder schwarzen Fleck von Schwefelsilber.

2. Eine andere Probe im Probirglase mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge gekocht giebt Schwärzung durch gebildetes Schwefelblei.

Da diese Bildung von Schwefelmetall auch beim Kochen von Albumin-, Schleim- und Leimstoffen eintritt, so ist darauf zu sehen, dass diese nicht krystallisirbaren Stoffe nicht in den Proben zugegen sind, die man auf die beschriebene Weise auf Cystin untersuchen will.

Hippursäure $C_{18}H_9NO_6$.

113. Die Hippursäure ist constant reichlich im Harne von Pferden, Wiederkäuern, Pachydermen und anderen pflanzenfressenden Säugethieren vorhanden. Im Harne der Schildkröten und mehrerer Insecten ist sie gleichfalls aufgefunden. Der menschliche Harn enthält meist geringe Mengen davon, diese sind aber noch nach 14tägiger Inanition gefunden, durch Genuss von Benzoësäure Zimmtsäure, Chinasäure (deshalb besonders durch Genuss von Beerenfrüchten) wird der Gehalt des menschlichen Harns an dieser Säure vermehrt; zuweilen fehlt sie darin ganz. Ausserdem ist Hippursäure in geringer Menge im Blute und den Nebennieren des Rindes, im menschlichen Schweisse nach Genuss von Benzoësäure sowie in Ichthyosisschuppen beim Menschen nachgewiesen.

Man stellt die Hippursäure am Besten aus Pferde- oder Rinderharn dar. Der frische Harn wird mit Kalkmilch versetzt, aufgekocht, filirirt, das Filtrat zum Syrupe verdunstet, und dieser mit Alkohol extrahirt. Vom abfiltrirten Extracte wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Salzsäure kalt versetzt, so lange noch krystallinische Ausscheidung erfolgt, einige Zeit stehen gelassen, abfiltrirt und ausgepresst. Man löst dann die Hippursäure in kochendem Wasser, fügt zur Entfärbung frisch geglühte Thierkohle hinzu, filtrirt heiss, dampft auf ein kleineres Volumen ein und lässt langsam erkalten. Die Hippursäure scheidet sich dann in langen, nadelförmigen Prismen ab.

Um sie völlig zu reinigen, kann man sie in verdünnter Natronlauge lösen, zum Kochen erhitzen und übermangansaures Kali so lange hinzufügen, bis eine Probe abfiltrirt durch Salzsäure völlig weiss gefällt wird. Dann filtrirt man das Ganze und fällt die Säure mit Salzsäure aus.

Künstlich ist Hippursäure durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glycocoll-Zinkoxyd dargestellt.

Die Krystalle der reinen Hippursäure sind vierseitige, harte Prismen mit 1 oder 2 oder 4 Pyramidenflächen auf den Seitenkanten aufsitzend oben geschlossen. Sie gehören dem rhombischen Systeme an. Trocken erscheinen sie nur trübe durchscheinend. Sie lösen sich in 600 Theilen kaltem, viel leichter in heissem Wasser oder Alkohol, wenig in Aether; die Lösungen reagiren stark sauer. Die Hippursäure ist einbasisch und bildet meist leicht krystallisirbare neutrale Salze, die sich in Wasser fast alle lösen insbesondere sind die Alkalisalze und die der alkalischen Erden leicht

löslich. Das hippursaure Silberoxyd löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in weissen, seidenglänzenden Nadeln ab. Das hippursaure Eisenoxyd ist ein hellbrauner, amorpher Niederschlag, der in Wasser nicht löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt die Hippursäure und zerfällt etwa bei 240° in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure, indem ein klebriger Rückstand bleibt. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in Benzoësäure und Glycocoll zerlegt, dieselbe Zerlegung erleidet die Säure durch Fermente in der wässrigen Lösung ihrer Salze besonders durch faulenden Harn; zu ihrer Darstellung kann daher nur frischer Harn benutzt werden, da oft schon nach 24 Stunden der grösste Theil in der angegebenen Weise zerlegt ist. Löst man die Hippursäure in Salpetersäure und leitet Stickoxyd ein, so wird sie in Stickstoff, Wasser und Benzoglycolsäure ($C_{18}H_8O_8$) zerlegt. Dampft man Hippursäure oder ein hippursaures Salz mit überschüssiger Salpetersäure zur Trockne und erhitzt dann den Rückstand, so entwickelt sich ein Geruch nach Bittermandelöl oder Nitrobenzol. Mit Bleihyperoxyd und Wasser gekocht liefert die Hippursäure Benzamid $C_{14}H_7NO_2$ neben Kohlensäure und Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure und Bleihyperoxyd längere Zeit mässig erwärmt giebt sie erst Hipparin $C_{16}H_9NO_4$ und dann Hipparaffin $C_{16}H_7NO_2$.

Zur Auffindung und Untersuchung der Hippursäure im Harne ist, wenn sie nicht in sehr geringer Menge darin vorhanden ist, die oben gegebene Darstellungsmethode gut geeignet; die dabei vorgeschriebene Extraction mit Alkohol ist unumgänglich, da sonst stets Gypskrystalle der Hippursäure beigemengt sind und diese haben ähnliche Formen.

Um Spuren von Hippursäure im menschlichen Harne aufzusuchen, verdampft man möglichst viel (mindestens 800 Ccm.) davon im Wasserbade zum dicken Syrupe, fügt dann Alkohol und ein wenig Salzsäure hinzu, rührt gut um, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Alkohol. Die alkoholischen Auszüge werden mit etwas Natronlauge vorsichtig neutralisirt, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Oxalsäure versetzt und mit einem Gemische von viel Aether und wenig Alkohol gut zusammengeschüttelt, hat sich die Aetherschicht beim Stehen klar getrennt, so giesst man sie ab und schüttelt den Rückstand noch einige Male mit Portionen Aether und giesst dann die klaren Aetherauszüge zusammen. Man destillirt nun den Aether ab, fügt zum Rückstande Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction unter Erwärmen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, verdunstet das Filtrat

auf ein kleines Volumen und säuert den Rückstand mit Salzsäure an. Je nach der vorhandenen Menge scheidet sich die Hippursäure sogleich oder nach einiger Zeit aus. Man giesst nach einigen Stunden die Mutterlauge ab, wäscht die Krystalle mit ein wenig Aether zur Entfernung etwa auskrystallisirter Benzoësäure und prüft nun die zurückbleibenden Krystalle hinsichtlich der mikroskopischen Form und des Verhaltens beim Erhitzen mit Salpetersäure. Von der Benzoësäure unterscheidet sich die Hippursäure durch die Härte und Dicke der Krystallnadeln, Schwerlöslichkeit in Aether, Nichtflüchtigkeit beim Erhitzen. Die LÜCKE-sche Probe, Nitrobenzolgeruch beim Abdampfen mit starker Salpetersäure und Erhitzen des bleibenden Rückstandes, gelingt mit Hippursäure und Benzoësäure gleich gut (vergl. §. 73.)

Anmerkung. Sowie aus Benzoësäure im thierischen Körper Hippursäure entsteht, bildet sich nach dem Eingeben von Nitrobenzoësäure Nitrohippursäure, aus Salicylsäure Salicylursäure, aus Toluylsäure Tolursäure durch Verbindung jener Säuren mit Glycocoll, doch kommen diese Stoffe im Harne eben nur bei diesen physiologischen Versuchen selbst in Betracht und es würde zu weit führen, sie hier weiter abzuhandeln.

Glycocholsäure $C_{52}H_{43}NO_{12}$.

114. Die Glycocholsäure auch Cholsäure genannt findet sich besonders reichlich in der Rindergalle, in menschlicher Galle scheinen nur geringe Mengen davon vorzukommen und bei Fleischfressern fehlt sie ganz, soweit deren Gallen bis jetzt untersucht sind. Sie ist in der Rindergalle an Natron gebunden. In geringer Quantität ist sie in den Excrementen der Rinder nachgewiesen auch icterischer menschlicher Harn enthält fast immer Spuren davon.

Man erhält sie aus der Rindergalle am Besten durch Eindampfen derselben zum dicken Syrupe, Extraction desselben mit starkem Alkohol, Entfärben des Extractes mit Thierkohle, Abdestilliren des Alkohol, Trocknen des Rückstandes auf dem Wasserbade, Wiederauflösen in möglichst wenig absolutem Alkohol und Fällung dieser Lösung durch einen Ueberschuss von Aether. Das glycocholsaure und taurocholsaure Natron werden hierdurch niedergeschlagen; man löst den Niederschlag nach einiger Zeit (der grösste Theil verwandelt sich in einigen Stunden bis Tagen in schöne seidenglänzende Krystallbüschel) in wenig Wasser und fügt so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis eine starke, beim Umrühren bleibende Trübung entstanden ist, nach einigen Stunden zeigt sich die ganze Flüssigkeit zum Brei feiner, seidenglänzender Nadeln erstarrt, die man auf einem Filter sammelt, auspresst, mit

Wasser wäscht und durch Lösen in der hinreichenden Menge Alkohol und Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in farblosen, dünnen, langen Nadeln wieder krystallisirt erhält.

Die Glycocholsäure löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten aus, auch in Aether lösen sich nur Spuren, leicht löslich ist sie dagegen in starkem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Wasserzusatz getrübt und scheidet Flocken und Tropfen ab, die sich allmählich in feine Krystalle umwandeln. In Alkalilaugen, auch den Lösungen kohlensaurer Alkalien ist sie leicht löslich, indem sie sich mit dem Alkali verbindet. Sie besitzt süsslichen Geschmack und reagirt in ihren Lösungen sauer, treibt beim Abdampfen mit kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus und bildet in Wasser oder Alkohol gut lösliche Alkalisalze. Man erhält dieselben beim kochenden Abdampfen ihrer alkoholischen Lösung in dünnen 4seitigen Prismen ktystallisirt. Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich, auch das Silbersalz löst sich etwas in Wasser, besonders beim Erwärmen. Die wässrige Lösung glycocholsaurer Alkalien wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, der Niederschlag löst sich in heissem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten zum Theil pulverig oder flockig wieder aus. Die Alkalisalze in Wasser gelöst vermögen verseifbare Fette in geringer Menge klar aufzulösen.

Sowohl die freie als die an Basen gebundene Glycocholsäure besitzt rechtsseitige Circumpolarisation. Die specifischen Drehungen der alkoholischen Lösungen für gelbes Licht sind:

Glycocholsäure	$+ 29^0,0$
Glycocholsaures Natron	$+ 25^0,7$

Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, ebenso durch Kochen mit Alkalilauge oder heiss gesättigtem Barytwasser wird die Glycocholsäure in Cholalsäure und Glycocoll zersetzt. Trägt man dagegen Glycocholsäure in concentrirte Schwefelsäure ein, so löst sie sich auf, erwärmt man dann, so scheidet sich Cholonsäure $C_{52}H_{41}NO_{10}$ als amorpher Niederschlag aus, welcher in Wasser sich nicht löst, in Alkohol leicht löslich ist und nicht krystallisirt. Diese Säure bildet sich auch neben Cholalsäure beim Kochen von Glycocholsäure mit starker Salzsäure. Ihr Barytsalz ist in Wasser unlöslich und hierdurch unterscheidet sie sich sowohl von der Glycocholsäure als auch von der Cholalsäure. Auch die Cholonsäure bewirkt rechtsseitige Circumpolarisation und hat eine der Glycocholsäure etwa gleich spec. Drehung.

Um die Glycocholsäure in thierischen Flüssigkeiten aufzusuchen, verfährt man nach den bei der Taurocholsäure in folgenden Paragraphen angegebenen Methoden.

Taurocholsäure $C_{52}H_{45}NS_2O_{14}$.

115. Neben der Glycocholsäure findet sich die Taurocholsäure, auch Choleïnsäure genannt, in der Rindsgalle. Die Hundegalle enthält allein Taurocholsäure und die Menschengalle wenigstens hauptsächlich diese neben nur wenig Glycocholsäure. Auch die Galle der Schlangen und Fische enthält Taurocholsäure. In dem icterischen Harne können ganz geringe Spuren derselben vorhanden sein. In der Galle ist diese Säure stets an Alkali gebunden.

Man stellt diese Säure am Reinsten aus der Hundegalle dar, indem man dieselbe mit Alkohol fällt, Blutkohle hinzufügt, filtrirt und mit Alkohol auswäscht, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit wenig absolutem Alkohol extrahirt, filtrirt diese Lösung mit einem Ueberschusse von Aether schüttelt und dann verschlossen stehen lässt, bis der zuerst amorphe Niederschlag krystallinisch geworden ist. Nach Abgiessen des Aethers, löst man die Krystalle in Wasser und fällt mit Bleiessig und etwas Ammoniak, wäscht den Niederschlag auf dem Filter, zertheilt ihn in Alkohol, leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Zersetzung des Niederschlags hindurch, filtrirt und dampft die alkoholische Lösung bei mässiger Wärme zum Syrupe ein. In Krystallen ist die Säure noch nicht dargestellt. Sie zeigt stark saure Reaction, ist sehr löslich in Wasser oder Alkohol, zersetzt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung zur Trockne und ist überhaupt auch in ihren Verbindungen viel zersetzlicher als die Glycocholsäure. Ihr Natronsalz wird bei der beschriebenen Darstellungsmethode krystallisirt in feinen Nadeln sehr ähnlich dem glycocholsauren Natron erhalten. Ihr Barytsalz ist leicht löslich in Wasser, überhaupt sind ihre Salze in Wasser löslich, nur durch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak wird sie vollständig gefällt. Sie besitzt in ihren Lösungen rechtsseitige Circumpolarisation, die spec. Drehung des in Alkohol gelösten taurocholsaurem Natron ist für gelbes Licht $+ 24^0,5$, in wässriger Lösung zeigt dies Salz schwächere Drehung ebenso wie auch das glycocholsaure Natron in wässriger Lösung eine Verminderung der Circumpolarisation ergiebt. Durch Kochen mit verdünnter Säure oder mit Alkalilaugen wird die Taurocholsäure viel leichter zerlegt als die Glycocholsäure. Sie zerfällt dabei in Taurin und Cholalsäure in der gleichen Weise, wie die Glycocholsäure

sich in Glycocoll und Cholalsäure spaltet. Die gleiche Zersetzung erleidet die Taurocholsäure auch bei der Fäulniss der Galle und bei ihrer Wanderung durch den Darmcanal. Da sich neben Glycocholsäure auch Cholalsäure im icterischen Harne findet, wird sie wahrscheinlich auch im Blute oder Harne auf die gleiche Weise zersetzt.

Zu der Trennung der Taurocholsäure von Glycocholsäure und Cholalsäure benutzt man besonders das verschiedene Verhalten dieser Säuren zu Bleizuckerlösung. Durch die letztere werden Cholalsäure und Glycocholsäure gefällt, während nur sehr geringe Mengen von Taurocholsäure mitgerissen werden, wenn die Flüssigkeit nicht stark alkalisch ist. Nach der Ausfällung dieser Säure kann die Taurocholsäure mit Bleiessig und etwas Ammoniak gefällt werden. Den Bleiniederschlag bringt man in Alkohol, fügt überschüssige Lösung von kohlensaurem Natron hinzu, dampft das Ganze zur Trockne ab und extrahirt das Natronsalz der Taurocholsäure aus dem Rückstande mit absolutem Alkohol, der die übrigen Substanzen ungelöst lässt. Zum weiteren Nachweis der Taurocholsäure dient ihre Zerspaltung durch 12stündiges Kochen mit heiss gesättigtem Barytwasser (am Besten im zugeschmolzenen Glasrohre im Wasserbade) in Cholalsäure und Taurin. Man leitet nach dem Kochen Kohlensäure bis zur Sättigung des freien Baryts hindurch, verdampft zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser, welches das Taurin löst, dann kocht man denselben mit Wasser aus, filtrirt heiss und weist dann in der ersteren Lösung nach §. 98. das Taurin und nach §. 77. in der letztern Lösung die Cholalsäure nach.

In den meisten Fällen reicht es hin, den Schwefelgehalt nach §. 59. zu bestimmen und ausserdem die PETTENKOFER'sche Probe zu machen, um bei einer in Alkohol löslichen Substanz Sicherheit zu erlangen, ob sie Taurocholsäure enthält. Natürlich muss die Abwesenheit von Schwefelsäure sicher sein, dieselbe also falls sie vorhanden durch Fällung mit etwas Barytwasser entfernt sein, ehe man mit Salpeter verbrennt und auf Schwefelsäure prüft.

Glycohyocholsäure $C_{54}H_{10}NO_{43}$.

116. Diese Säure auch Hyocholsäure genannt ist bis jetzt nur in der Schweinegalle gefunden, aus der man ihr Natronsalz nach Entfärbung mittelst Thierkohle durch Zusatz von krystallisirtem schwefelsauren Natron bis zur Sättigung abscheidet. Man wäscht den Niederschlag mit concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron, löst den Niederschlag in Wasser und fällt mit Salzsäure die Säure aus. Die so erhaltene Hyoglycocholsäure ist in Wasser unlöslich, farblos, harzartig, noch nicht krystallisirt erhalten, leicht löslich in Alkohol, wenig löslich

in Aether, schmeckt bitter, giebt saure Reaction in alkoholischer Lösung, verbindet sich mit Alkalien zu in Wasser löslichen Salzen; die Salze der alkalischen Erden und schweren Metalle sind unlöslich in Wasser aber meist löslich in Alkohol. Die Alkalisalze werden durch Salze z. B. schwefelsaures Natron aus der wässrigen Lösung ausgefällt. Beim Kochen mit Salzsäure oder Alkalilauge wird die Glycohyocholsäure in Glycocoll und Hyocholalsäure zerlegt (vergl. §. 78.)

Taurohyocholsäure $C_{54}H_{45}NS_2O_{12}$ auch Hyocholëinsäure genannt findet sich in geringer Menge neben der Hyoglycocholsäure in der Schweinegalle, ist aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt. Sie wird durch Säuren oder Alkalien leicht in Taurin und Hyocholalsäure zerlegt*).

Taurochenocholsäure**) findet sich neben einer geringeren Menge einer bei der Zersetzung Glycocoll gebenden Säure in der Gänsegalle. Sie ist nur amorph bekannt, leicht löslich in Wasser oder Alkohol. Ihr Natronsalz wird aus der Gänsegalle durch Alkohol ausgezogen, durch Zusatz von Aether pflasterartig gefällt, mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron gewaschen getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und die klar filtrirte Lösung mit Aether gefällt. Nach längerem Stehen setzen sich kleine rhombische Tafeln des taurochenocholsauren Natron ab. Dies Salz wird in wässriger Lösung durch Bleiessig gefällt. Aus dem Niederschlage in Alkohol vertheilt kann man die Taurochenocholsäure durch Schwefelwasserstoffeinleiten lösen und durch Abdampfen der Lösung gewinnen, dabei bildet sich etwas unlösliche Parataurochenocholsäure (?). Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird sie in Taurin und Chenocholalsäure zerlegt. Sie giebt gegen Zucker und Schwefelsäure die allgemeine Gallensäurereaction (vergl. §. 78.)

Guanogallensäure. Im Peru-Guano findet sich eine Gallensäure, welche durch Wasser ausgezogen und mit Salzsäure gefällt wird. Alkohol löst sie auf und man erhält sie nach Entfärben mit Blutkohle beim Abdampfen der alkoholischen Lösung als amorphe, gelbliche in Wasser unlösliche Masse, welche etwas Stickstoff, keinen Schwefel enthält. Das Natronsalz ist leicht löslich, das Barytsalz etwas schwerer in Wasser löslich, beide lösen sich leicht in Alkohol. Diese Säure giebt die Pettenkofer'sche Reaction gleichfalls ganz gut, auch löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer grünlich fluorescirenden Flüssigkeit***).

Indican $C_{52}H_{31}NO_{34}$.

117. Das Indican, früher nur als Bestandtheil zahlreicher Pflanzen bekannt, ist constanter Bestandtheil des Harns der Menschen und der Säugethiere und entsteht im Organismus unabhängig von der Art der Nahrung wie es scheint in den Nieren, da noch in keinem andern Organe Indican nachgewiesen werden konnte. Nur im Schweisse ist es pathologisch einmal gefunden. Am reichlichsten findet sich Indican im Harne von Personen, welche an

*) A. Strecker Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62. S. 205.
**) Heintz u. Wislicenus Pogg. Ann. Bd. 108. 547.
***) Hoppe-Seyler Archiv. f. path. Anat. Bd. 26. S. 525.

Lebercarcinomen leiden, auch im Hundeharne ist es meist sehr reichlich enthalten.

Man stellt Indican aus dem Harne dar durch Fällen des frischen Harns mit Bleiessig so lange ein Niederschlag entsteht, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Aetzammoniak. Der abfiltrirte, durch Aetzammoniak erhaltene Niederschlag wird in Alkohol zertheilt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die abfiltrirte alkoholische Lösung bei mässiger Wärme zuletzt über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet. Man erhält das Indican hierbei noch mit Zucker verunreinigt als hellbraunen Syrup. Durch Lösen in Wasser, Schütteln mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat, Abfiltriren des Niederschlags, Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, Fällen mit Aether und Verdunsten der abfiltrirten Lösung kann man das Indican noch weiter reinigen.

Krystallisirt ist das Indican noch nicht erhalten, es stellt einen hellbraunen Syrup dar, der in jedem Verhältnisse in Wasser oder Alkohol, auch in Aether löslich ist, bitter und ekelhaft schmeckt und sich beim Stehen besonders in der Wärme leicht zersetzt. Aus der Darstellung ergiebt sich die Fällbarkeit durch essigsaures Blei und Ammoniak. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt das Indican in Indigo und Zucker, dabei bildet sich jedoch fast stets etwas Indigoroth. Der bei dieser Zersetzung entstehende Zucker Indiglucin genannt $C_{12}H_{10}O_{12}$ (?) ist nicht fähig, die alkoholische Gährung einzugehen, schmeckt aber süss, löst und reducirt leicht Kupferoxydhydrat. Durch Fermente besonders bei der Fäulniss des Harns findet die gleiche Spaltung des Indicans statt, es bildet sich dabei meist Indigweiss, welches an der Luft blau wird, indem es in Indigo übergeht (daher haben faulende Harne oft ein blaues, rothmetallisch glänzendes Häutchen an ihrer Oberfläche) und das Indiglucin zersetzt sich dabei in unbekannte Producte. In alkalischen Flüssigkeiten giebt Indican die Reaction des Traubenzuckers beim Kochen Bräunung und beim Kochen nach Zusatz von ein Wenig Kupferlösung, Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul*).

Der Nachweis des Indicans im Harne stützt sich stets auf die Bildung von Indigo beim Zusatze concentrirter Salzsäure zum Blei-

*) Schunk Philos. Magaz. Bd. 10. S. 73. Bd. 14. S. 288. Bd. 15. S. 29. 117. 183. Chem. Centralbl. 1856. S. 50. 1857. S. 957. 1858. S. 225.
Hoppe-Seyler Arch. f. pathol. Anat. Bd. 27. S. 388.

essig-Ammoniakniederschlag oder Kochen des Harns mit verdünnten Mineralsäuren. Es ist in allen Fällen, wo auf geringe Spuren von Indican geprüft werden soll, vortheilhaft, den Harn ganz frisch mit Bleiessig und nach dem Abfiltriren des Niederschlags mit Ammoniak zu fällen und diesen Niederschlag nach dem Sammeln auf dem Filter mit concentrirter Salzsäure übergossen einige Stunden stehen zu lassen. Der gebildete Indigo geht grösstentheils zunächst mit einem Theile des Chlorbleies durchs Filter, scheidet sich aber im Filtrat binnen einigen Stunden aus und kann nun in einem Asbestpfropfen, der in einem Trichter gesteckt ist (vergl. §. 3.), gesammelt und durch Waschen mit heissem Wasser von Chlorblei und Säure gereinigt werden. Im Uebrigen vergl. den folgenden Paragraphen.

Eine Blaufärbung der Flüssigkeit beim Stehenlassen des obigen Bleiniederschlags mit Salzsäure kann an sich nicht die Anwesenheit von Indican beweisen. Die Ascitesflüssigkeiten mehrer Leberkranken (meistens Lebercarcinom) ergaben dabei stets blaue Färbung, aber es setzte sich kein Indigo ab und die Spectralanalyse ergab, dass die Blaufärbung nicht von Indigo herrührte. Einige Eiweisskörper werden zwar durch Bleiessig gefällt, aber durch den geringsten Ueberschuss wieder gelöst und dann durch Ammoniak theilweise aus dieser Lösung wieder ausgefällt. Die meisten Eiweissstoffe geben aber beim Stehen mit concentrirter Salzsäure die erwähnte blaue Lösung (vergl. §. 134).

Indigo $C_{16}H_5NO_2$.

118. Der Indigo tritt als Zersetzungsproduct des Indican häufig in faulendem Harne auf, der beim Schütteln mit Luft auf kurze Zeit dann ganz blau werden kann und beim ruhigen Stehen ein blaues Häutchen an der Oberfläche zeigt. In diesem Häutchen erscheint er zuweilen deutlich krystallisirt in mikroskopischen Nadeln. Oft wird er auch nach Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure zum Harne mit Harnsäure gemengt als allmählich sich bildender Niederschlag abgesetzt. Einmal wurde er als Niederschlag im Hemde und am Scrotum von Schweiss herstammend gefunden.

Man stellt ihn aus Indican oder concentrirtem Harne durch Zusatz von Salzsäure und Kochen dar, reinigt durch Auswaschen mit Wasser, dann mit Alkohol.

Der Indigo wird durch Sublimation oder durch allmähliche Bildung aus Indigweiss bei Zutritt atmosphärischer Luft in feinen mikroskopischen Nadeln und Blättchen krystallisirt erhalten. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol oder Aether mit violetter Farbe. Der trockne Indigo sieht rein blau aus, zeigt auf dem Striche lebhaften kupferrothen Metallglanz, ebenso glänzen die

Krystalle im reflectirten Lichte. Beim schnellen Erhitzen im Reagenzgläschen sublimirt er zum Theil unzersetzt und giebt einen violetten dem Jode ähnlichen Dampf. In Alkalien oder verdünnten Säuren ist Indigo unlöslich, durch langes Kochen mit Alkalien wird er in Chrysanilsäure, durch Kochen mit Chromsäure oder starker Salpetersäure in Isatin verwandelt. Durch Traubenzucker ebenso durch Harnsäure und andere leicht sich oxydirende Stoffe in alkalischer Lösung wird Indigblau in Indigweiss $C_{16}H_6NO_2$ übergeführt, welches an der Luft sofort wieder in Indigblau übergeht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich besonders beim Erwärmen und verbindet sich damit zu den in Wasser löslichen Phönicinschwefelsäure $S_2O_6 + 2(C_{16}H_5NO_2)$ und Indigblauschwefelsäure $S_2O_6 + C_{16}H_5NO_2$. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so löst sich zunächst nur die letztere, die erstere bleibt als flockige Masse zurück, so lange die Lösung noch Schwefelsäure enthält. Die Indigoblauschwefelsäure wird aus ihrer Lösung von Wolle aufgenommen und auf diese Weise von der überschüssigen freien Schwefelsäure getrennt. Durch Einlegen in verdünntes Aetzammoniak oder Lösung von kohlensaurem Ammoniak kann man die Indigblauschwefelsäure der Wolle wieder entziehen.

Die Lösungen der Indigblau- und der Phönicinschwefelsäure und ihrer Salze absorbiren sehr kräftig das Licht zwischen den FRAUENHOFER'schen Linien C und D dicht vor letzterer Linie, dickere Schichten der Lösung oder concentrirtere Lösungen lassen auch das Licht dicht an D und jenseits dieser Linie völlig verschwinden, man erhält also, wenn man diese Lösungen in das Spectrum der Sonne bringt, an dieser Stelle einen scharfen dunklen Absorptionsstreif, der zur Erkennung des Indigos sehr wohl benutzt werden kann (vergl. §. 16.)

Die beiden mit Indigo gepaarten Schwefelsäuren werden durch Erhitzen mit Salpetersäure schnell entfärbt, indem die Flüssigkeit gelbe bis rothbraune Farbe annimmt, ist jedoch Harnstoff in der Lösung, so tritt die Entfärbung erst durch sehr grossen Ueberschuss von Salpetersäure ein; deswegen wird auch im Harne beim Erhitzen mit Salpetersäure das Indican zu Indiglucin und Indigo zerlegt, aber erst durch grossen Ueberschuss der Säure eine Oxydation des Indigos herbeigeführt.

Zum Nachweise des Indigos eignen sich besonders die Sublimirbarkeit in purpurrothen Dämpfen, das Verhalten gegen alkalische Traubenzuckerlösung, Wiederblauwerden der Mischung beim

Schütteln mit Luft, Löslichkeit des am Besten zu diesem Zwecke in einem Asbestpfropfen gesammelten Indigo nach dem Trocknen in concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen, Verhalten der mit Wasser verdünnten Lösung im Spectrum und Entfärbung beim Kochen mit ein wenig Salpetersäure.

Indigroth hat man eine amorphe in Alkohol leicht, in Wasser kaum lösliche Substanz genannt, welche man in grösserer oder geringerer Quantität stets bei der Zersetzung des Indican durch Säuren erhält und die daher auch stets im Harne sich findet, wenn derselbe mit Säuren besonders Mineralsäuren behandelt ist. Heller hat soviel man aus seinen Angaben ersehen kann diesen Körper, über dessen Zusammensetzung und Reactionen kaum etwas Sicheres bekannt ist, Urrhodin genannt. Ob dieser Körper zuweilen im unzersetzten Harne enthalten ist, kann noch nicht angegeben werden, da man noch keine brauchbare Reaction zu seiner Unterscheidung aufgefunden hat. Aus der Rothfärbung einer Flüssigkeit nach dem Behandeln mit einer starken Mineralsäure auf die Gegenwart von Indican zu schliessen, ist ebenso unzulässig als eine Blaufärbung hierfür als Anzeige gelten zu lassen (vergl. §. 117. Anmerkung).

Chondrogen und Chondrin.

C 49,9 H 6,6 N 14,5 S 0,4 O 28,6 Procent.

119. Die Knorpel bestehen, soweit sie reine Knorpel sind, im Wesentlichen aus einer beim Kochen mit Wasser sich als Chondrin lösenden Substanz, die man daher Chondrogen genannt hat; in dieser Substanz liegen die Knorpelzellen eingebettet mehr oder weniger von einander entfernt. Auch die später ossificirenden Knorpel der Embryonen und jungen Wirbelthiere bestehen bis an die Ossificationsfläche aus Chondrin gebendem Gewebe. Elastische und sehnige Faserknorpel enthalten Chondrogen zwischen den elastischen oder Sehnen-Fasersträngen. Aus der Cornea endlich erhält man beim Kochen unreines Chondrin.

Das Chondrogen erscheint als ungeformte, höchstens feinpunctirte, elastische, brüchige und durchscheinende dem Opal ähnliche Masse, quillt vorher getrocknet nur wenig in Wasser auf, aber nur etwa halb so stark in Essigsäure. Durch Kochen mit Wasser wird es nur langsam zu einer stark opalescirenden Flüssigkeit gelöst, welche beim Erkalten gelatinirt. Diese Flüssigkeit enthält das Chondrin, welches aus der warmen Lösung durch Essigsäure bei Abwesenheit von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden gefällt wird. Dieser Niederschlag ist unlöslich in überschüssiger Essigsäure, wird aber beim Zusatze irgend eines Alkalisalzes leicht in Lösung übergeführt. Auch durch sehr verdünnte Mineralsäuren

wird das Chondrin gefällt, aber durch sehr geringen Ueberschuss der Säure wieder gelöst. Ebenso wird der Niederschlag, welchen Alaun in Chondrinlösung erzeugt, durch geringen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder aufgelöst. Ausserdem wird Chondrin durch essigsaures Bleioxyd, durch salpetersaures Silberoxyd oder durch Chlorwasser gefällt, diese Niederschläge sind noch nicht hinreichend untersucht; nur unvollständige Fällung bewirkt Quecksilberchlorid. Eine Chondrinlösung frisch bereitet gelatinirt noch bei grosser Verdünnung beim Erkalten, die Gelatine ist in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien auch in Aetzammoniak. In Alkohol oder Aether ist das Chondrin nicht löslich. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es in eine im kalten Wasser lösliche Modification übergeführt, die sich gegen Essigsäure und andere Säuren wie das gelatinirende Chondrin verhält. Sowohl die einfache wässrige als auch die alkalische Lösung des Chondrin zeigen Circumpolarisation, und zwar ist die spec. Drehung für gelbes Licht für die mit ein Paar Tropfen Natronlauge versetzte Lösung $= - 213{,}^05$, für die mit grossem Ueberschusse von Aetznatron versetzte Lösung $= - 552{,}^00$ gefunden; die letztere spec. Drehung vermindert sich, wenn man der Lösung Wasser hinzufügt*).

Erhitzt man Knorpel oder Chondrin mit concentrirter Salzsäure, so spaltet sich das Chondrin in Chondroglycose und stickstoffhaltige Zersetzungsproducte**), die gleiche Zersetzung wenigstens Spaltung unter Production vom Knorpelzucker tritt durch Einwirkung des Magensaftes bei Blutwärme ein.***)

Durch Kochen mit Alkalien oder verdünnter Schwefelsäure ebenso durch Fäulniss zerlegt sich Chondrin unter Bildung von Leucin.

Das Chondrin unterscheidet sich durch sein Verhalten zu kochendem Wasser, zu Essigsäure und Alkalisalzen sehr wesentlich von den Eiweisstoffen, von Schleim und Glutin. Während Eiweissstoffe durch Essigsäure gelöst, durch zugesetzte Alkalisalze aber beim Erwärmen gefällt werden, Schleim durch Essigsäure gefällt und durch Alkalisalze nicht wiedergelöst wird, zeigt das Chondrin Fällung durch Essigsäure und Lösung des Niederschlags durch Alkalisalze. Glutin wird durch Essigsäure nicht gefällt, ist daher leicht von Chondrin zu unterscheiden. Da sowohl Chondrin

*) de Bary Physiol. chem. Untersuchungen über Eiweisskörper u. Leimstoffe. Inaug. Diss. Tübingen. 1864. S. 28.

**) Boedecker Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117; de Bary a. a. O.

***) Meissner Zeitschr. f. ration. Med. Bd. 14.

als Glutin eine nach dem Erkalten nicht gelatinirende Modification bilden, so ist durchaus nicht auf Abwesenheit beider zu schliessen, wenn man selbst bei hinlänglicher Concentration der zu untersuchenden Flüssigkeit kein Gelatiniren wahrnimmt. Der Nachweis des Chondrogens beruht auf der Darstellung des Chondrins aus demselben durch Kochen mit Wasser. Vollständig getrocknetes Chondrin löst sich sehr schwer wieder in Wasser auf.

Chitin $C_{18}H_{15}NO_{12}$.

120. Wenn man auch die Ausbreitung des Vorkommens von Chitin noch nicht kennt, ist es doch unzweifelhaft, dass bei den Articulaten das Chitin den organischen Theil des Panzers und des innern Gerüstes dieser Thiere bildet, bei Wirbelthieren ist es noch nirgends gefunden.

Man stellt das Chitin dar durch längeres Kochen von zerstückelten Insecten (am Einfachsten Maikäfer) mit Natronlauge, bis die Theile farblos geworden sind, Auswaschen des Rückstandes mit Wasser, verdünnten Säuren, endlich mit kochendem Alkohol und Aether. Aus Krebspanzern erhält man es auf gleiche Weise, nachdem vorher die Kalksalze durch verdünnte Salzsäure ausgezogen und durch sorgfältiges Waschen mit Wasser entfernt sind. Man erhält das Chitin ganz in der Form der Theile, welche aus Chitin bestehen; man kennt dafür kein Lösungsmittel, welches nicht Zerlegung zugleich herbeiführte. Durch verdünnte Säuren wird es nicht bemerkbar angegriffen, trägt man es aber trocken in concentrirte Schwefelsäure ein, so löst es sich auf und lässt man diese Lösung in kochendes Wasser tropfen und erhält noch einige Zeit im Kochen, so findet sich in dieser Flüssigkeit nachher gährungsfähiger Traubenzucker, daneben bildet sich Ammoniak. Auch in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure löst sich das Chitin, wird aber beim Neutralisiren mit Ammoniak nicht wieder gefällt; Gerbsäure erzeugt in dieser neutralen Flüssigkeit einen flockigen Niederschlag. Beim Erhitzen zersetzt sich das Chitin unter Verkohlung ohne vorheriges Schmelzen und Aufblähen.

Der Nachweis des Chitin würde sich an die angegebene Darstellung und Eigenschaften zu halten haben.

Hyalin.

121. Die Substanz, aus welcher die Mutterblasen der Echinococcen, wie sie sich oft in der Leber des Menschen ansiedeln,

bestehen und die ich vorläufig Hyalin nennen will, da ihr LÜCKE*), der sie zuerst genauer untersuchte, keinen Namen gegeben hat, findet sich nur in diesen Gebilden und zwar in den jüngeren, trübe durchscheinenden Blasenhäuten mit etwa 16 pCt. schwefelsauren, phosphorsauren und kohlensauren Kalksalzen imprägnirt, in den älteren durchsichtigeren ziemlich aschfrei.

Die Analyse der Substanz der jüngeren Blasen hat C 44,1 H 6,7 N 4,5 O 44,7, die der älteren C 45,3 H 6,5 N 5,2 O 43,0 im Mittel ergeben.

Das Hyalin stellt eine opalisirend durchsichtige Substanz dar, welche in Wasser oder Alkohol unlöslich ist, elastische, aber leicht zerreissliche, structurlose Häute bildet, welche sich in Wasser bei 150° zur klaren Flüssigkeit lösen, wenn sie von den älteren Blasen der abgestorbenen Echinococcen herstammen. Diese Lösung wird durch Alkohol, neutrales oder basisch-essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt, während durch Chlorwasser, Gerbsäure, Ferrocyankalium und Essigsäure, salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilberchlorid kein Niederschlag entsteht. In Kalioder Natronlauge lösen sich die Häute nur sehr allmählich und unvollständig, in Essigsäure gar nicht, in verdünnten Mineralsäuren unvollständig, in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure beim Kochen. Die Substanz der jungen Blasen giebt etwas andere Reaction, die auf einem Gehalte derselben an einem Eiweisskörper im Wesentlichen zu beruhen scheinen.

Sowohl beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure als auch beim Stehenlassen nach dem Trocknen und Pulverisiren mit concentrirter Schwefelsäure und nachheriges Eintragen in kochendes Wasser geben die Häute der alten sowie der jungen Blasen Traubenzucker und nicht näher bekannte N haltige Spaltungsproducte. Man erhält daraus bis 50 pCt. des angewandten Hyalin an rechtsdrehendem, direct gährungsfähigem Zucker. Diese Spaltung unter Bildung von Traubenzucker hat das Hyalin mit dem Chitin gemein, welches letztere sich durch Unlöslichkeit in kochendem Wasser, Unveränderlichkeit beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie etwas höheren C und N gehalt von jenem Stoffe unterscheidet.

*) Arch. f. path. Anat. Bd. 19. S. 189.

Farbstoffe.

1. Gallenfarbstoffe*)

Bilirubin $C_{32}H_{18}N_2O_6$.

122. Das Bilirubin im Wesentlichen übereinstimmend mit den früher als Cholepyrrhin, Biliphaïn bezeichneten Körpern findet sich am reichlichsten an Kalk gebunden in den Gallensteinen, in geringer Menge und im freien Zustande auch in der Galle von Menschen, Hunden, Katzen u. dergl. fleischfressenden Thieren. Es ist ferner unzweifelhaft derjenige Körper, welcher die in alten Blutextravasaten in den verschiedensten Körpertheilen aufgefundenen mikroskopischen Haematoïdinkrystalle meistens bildet.**) Auch im icterischen Harne sowie im normalen Dünndarminhalte ist es nachzuweisen und findet sich gewiss auch im Blute und den Gewebsflüssigkeiten bei Icterus.

Das Bilirubin wird aus Gallensteinen vom Menschen erhalten durch Extraction des Pulvers derselben mit Aether, so lange etwas gelöst wird, Ausziehen des Rückstandes erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, Lösen des ausgewaschenen Rückstandes in heissem Chloroform, Abdestilliren des Chloroforms vom filtrirten Auszuge, Behandlung des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Aether. Man löst zur Reinigung das so erhaltene Bilirubin wieder in wenig Chloroform, verdunstet bis zur beginnenden Abscheidung das Bilirubin und fällt nun durch Zusatz von Weingeist. Man erhält das Bilirubin als amorphes orangefarbiges Pulver ähnlich dem Schwefelantimon in der Farbe. Aus der Chloroformlösung scheidet es sich beim Verdunsten des Chloroforms, besonders wenn man Galle direct mit Chloroform geschüttelt und die Chloroformlösung abgegossen hatte, in rhombischen Tafeln und Prismen von orange- bis dunkelrother Farbe je nach der Grösse der Krystalle ähnlich der Chromsäure ab. Aus der reinen Chloroformlösung krystallisirt es schlechter, als wenn Cholesterin etc. sich in Lösung befinden. Das Bilirubin ist völlig unlöslich in Wasser, sehr wenig in Aether, ein Wenig löslicher in Weingeist, leichter in Chloroform

*) Im Wesentlichen nach G. Städeler Ueber die Farbstoffe der Galle Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich Bd. 8. 1863.

**) Es ist noch nicht hinreichend untersucht, ob die rhombischen Prismen und Täfelchen, welche man als Haematoïdinkrystalle so häufig findet, stets au Bilirubin bestehen.

besonders beim Erhitzen, ebenso in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen sehen gelb bis bräunlich roth aus. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich leicht mit tief orangerother Farbe. In einer 1,5 Cm. dicken Schicht ist noch bei 500000facher Verdünnung gelbliche Färbung zu erkennen. Aus den alkalischen Lösungen wird das Bilirubin durch Salzsäure ausgefällt, so lange es unzersetzt und die Lösung nicht allzuverdünnt ist.

Es verbindet sich mit Alkalien oder alkalischen Erden. Die Natronverbindung kann durch concentrirte Natronlauge aus der concentrirten wässrigen Lösung ausgefällt werden. Die Kalkverbindung wird durch Fällung ammoniakalischer Bilirubinlösung mit Chlorcalcium als rostfarbiger flockiger Niederschlag erhalten, der über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet metallisch glänzend dunkelgrün erscheint, zerrieben ein dunkelbraunes Pulver darstellt. Dieser Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{32}H_{17}CaN_2O_6$. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Auch die Alkaliverbindungen sind in Chloroform unlöslich, man kann daher einer Chloroformlösung von Bilirubin letzteres durch verdünnte Alkalilauge entziehen.

Die ammoniakalische Bilirubinlösung wird ebenso wie durch Chlorcalcium auch durch Chlorbarium, Bleizucker, Bleiessig und salpetersaures Silberoxyd gefällt. Die Silberoxydverbindung bildet bräunlich violette Flocken. Auch in der Siedehitze wird Silberlösung durch Bilirubin nicht reducirt.

Vermischt man eine alkalische Lösung von Bilirubin mit nicht zu verdünnter Salpetersäure, die ein Wenig Untersalpetersäure enthält (wie dies gewöhnlich der Fall ist), so geht die Farbe der Flüssigkeit zunächst in grün, dann in blau*), violett, roth und endlich in gelb über. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie bis zur 70—80000fachen Verdünnung noch erkennbar ist.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich Bilirubin zu einer bräunlichen Flüssigkeit. Trägt man diese Lösung in Wasser ein, so erhält man dunkelgrüne Flocken, die sich in Weingeist mit prächtig violetter Farbe lösen. Durch Einwirkung von rauchen-

*) Städeler hat diesen blauen Körper isolirt, indem er in eine nicht zu verdünnte ammoniakalische Bilirubinlösung tropfenweise concentrirte Salpetersäure, der etwas Untersalpetersäure zugesetzt war, hinzu fügte, von Zeit zu Zeit mit Ammoniak nahezu neutralisirte, und den grünen flockigen Niederschlag, der allmählich blau wurde, mit Wasser wusch, dann mit Weingeist den beigemengten grünen Farbstoff entzog. Städeler bringt den erhaltenen blauschwarzen Körper in Zusammenhang mit dem Indigogehalt des Harns. — Städeler a. a. O. S. 12.

der Salzsäure bilden sich aus Bilirubin beim Kochen gummiartige braune Körper.

Wenn man Bilirubin in alkalischer Lösung auf flachen Tellern der atmosphärischen Luft aussetzt, so wird die Lösung unter Aufnahme von Sauerstoff grün und es hat sich dabei Biliverdin gebildet. Dieser Körper bildet sich auch beim Kochen des Bilirubin mit Natronlauge. MALY hält das Bilirubin für ein Amid des Biliverdins, und sieht letzteres für eine Säure an, da es sich mit Basen verbindet.*)

Ueber den Nachweis des Bilirubins siehe unten §. 126.

Biliverdin $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$.

123. Das Biliverdin ist noch nicht im thierischen Körper mit Sicherheit aufgefunden, auch die Gallensteine enthalten es nicht. Die Ränder der Placenta des Hundes enthalten sehr reichlich Biliverdin mit sehr wenig Bilirubin gemengt, vielleicht ist Biliverdin häufig in grüngefärbten stehengelassenen icterischen Harnen enthalten sowie in den grünen erbrochenen Massen bei Puerperalperitonitis u. s. w.

Man stellt es dar, indem man alkalische Lösung von Bilirubin in flachen Gefässen längere Zeit an der Luft stehen lässt, dann mit Salzsäure fällt, mit Wasser wäscht und dann in Weingeist löst, wobei das unzersetzt gebliebene Bilirubin zurückbleibt. Durch Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man es als amorph grünen Rückstand, der sich in Alkalilauge mit grüner Farbe löst und durch Salzsäure in dunkelgrünen Flocken gefällt wird. Beim Verdampfen einer Lösung von Biliverdin in Eisessig erhält man unvollkommene grüngefärbte rhombische Blättchen mit abgestumpften Winkeln. In Alkohol löst es sich mit schön bläulich grüner Farbe, in Wasser, Aether oder Chloroform ist es nicht löslich. Durch Salpetersäure wird es in alkalischer Lösung ebenso verändert wie Bilirubin, es geht die Farbe der Lösung in Blau, Violett, Roth endlich in schmutziges Gelb über. Lässt man alkalische Lösung von Biliverdin längere Zeit stehen, so geht es in Biliprasin über.

Durch schwefelige Säure wird alkalische Lösung von Biliverdin besonders schnell beim Erwärmen gelb gefärbt und diese Lösung verhält sich gegen Salpetersäure sehr ähnlich der Lösung von Bilirubin.

*) Vorläufige Mittheilung in Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132. S. 129.

Bilifuscin $C_{32}H_{20}N_2O_8$.

124. Dieser Farbstoff ist in geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen gefunden.

Man stellt das Bilifuscin aus den Gallensteinen zusammen mit dem Bilirubin dar nach der Methode, welche in §. 122. beschrieben ist. Mit dem Bilirubin zusammen wird es von Chloroform ausgezogen und nach Abdestilliren des Chloroform wird es aus dem Rückstande durch absoluten Alkohol ausgezogen, welcher das Bilirubin ungelöst lässt. Man verdunstet diese alkoholische Lösung zur Trockne, behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, welcher fette Säuren aufnimmt dabei aber auch etwas Bilifuscin löst, wäscht den Rückstand einige Male mit Chloroform, um Spuren von Bilirubin zu entfernen, löst in wenig absolutem Alkohol und verdunstet den filtrirten Auszug zur Trockne.

Das Bilifuscin bildet eine fast schwarze glänzende spröde Substanz, die ein braunes Pulver giebt, sich in Wasser, Aether, Chloroform kaum, in Alkohol leicht mit brauner Farbe löst. In Alkalilaugen löst es sich leicht mit rothbrauner Farbe, Zusatz von Salzsäure fällt es in braunen Flocken. Die mit Chlorcalcium versetzte ammoniakalische Lösung giebt in braunen Flocken eine Kalkverbindung des Bilifuscin. An der Luft stehen gelassen zersetzt es sich in alkalischer Lösung unter schliesslicher Bildung von Huminsubstanzen.

Biliprasin $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$.

125. In geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen und wohl auch in der Rindsgalle enthalten, wahrscheinlich auch häufig im icterischen Harne.

Man stellt das Biliprasin aus den Gallensteinen dar, indem man den Rückstand, der nach der Behandlung der gepulverten Steine mit Aether, Wasser, Salzsäure, Chloroform bleibt, mit Alkohol auszieht (vergl. §. 122.). Man verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne, behandelt den Rückstand erst mit Aether dann mit Chloroform, löst den jetzt bleibenden Rückstand in wenig kalten Alkohol, filtrirt und verdunstet die Lösung zur Trockne.

Das Biliprasin stellt sich als fast schwarze, glänzende, spröde Masse dar, die ein sehr dunkelgrünes Pulver giebt. Es löst sich nicht in Wasser, Aether, Chloroform, leicht in Alkohol mit schön rein grüner Farbe, die auf Zusatz von Alkali in Braun übergeht. Durch Säuren wird es mit grüner Farbe aus der alkalischen

wässrigen, braunen Lösung gefällt. In alkalischer Lösung an der Luft stehen gelassen zersetzt es sich unter Bildung von Huminsubstanz. Gegen Salpetersäure verhält es sich wie Biliverdin oder Bilirubin und Bilifuscin.

Bilihumin hat STÄDELER einen braunen Körper genannt, der zurück bleibt, wenn man in der in den vorigen und diesem Paragraphen beschriebenen Weise die gepulverten Gallensteine mit Aether, Wasser, Salzsäure, Chloroform, Alkohol successive extrahirt hat. Derselbe ist wenig löslich in Ammoniak, leichter in Natronlauge, wird durch Säure braun flockig gefällt, wurde aber noch nicht in genügender Reinheit dargestellt.

Andere grüne Gallenfarbstoffe sind von SCHERER*) und STÄDELER**) noch kurz beschrieben, aber nicht hinreichend characterisirt, dass man sie als reine Körper ansehen könnte. Frische Ochsengalle hat eine grüne Farbe und zeigt in Spectrum bei ziemlicher Dicke der Flüssigkeitsschicht einen Absorptionsstreif zwischen D und E, näher an D. Lässt man die Ochsengalle stehen oder nach ihrem Eindampfen den Alkoholextract derselben, so erscheint sie in dünnen Schichten bald grün, in dickern roth und im Spectrum erscheinen bei genügender Verdünnung 4 Absorptionsstreifen, von denen der erste dicht vor C, der zweite nahe vor D, der dritte nahe hinter D, der vierte nahe vor E erscheint. Der zweite und besonders der dritte sind sehr dunkle gut contourirte Streifen. Der Stoff, welcher diese Einwirkung auf das Licht hat, ist noch nicht bekannt.

Nachweis der Gallenfarbstoffe.

126. Kommt es in icterischen Flüssigkeiten, mögen sie eiweisshaltig sein oder nicht, darauf an, auf Gallenfarbstoffe im Allgemeinen zu prüfen, so stellt man die GMELIN'sche Reaction mit denselben zweckmässig in folgender Weise an: Man bringt starke Salpetersäure, die ein Wenig Untersalpetersäure enthält, in ein Probirglas und lässt vorsichtig auf die Oberfläche derselben bei schräger Haltung des Glases die zu untersuchende Flüssigkeit auffliessen. Ohne umzuschütteln lässt man jetzt einige Zeit stehen und sieht von Zeit zu Zeit nach, ob an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten farbige Ringe entstehen, die von oben nach unten die Farben Grün, Blau, Violett, Roth, Gelb in der angegebenen Reihenfolge enthalten. Mit der Zeit nehmen die Ringe der einzelnen Farben an Höhe zu. Um vor Verwechselungen sicher zu sein, hat man bei Harnen besonders darauf zu achten, dass wenn auch das reine Blau fehlt, doch Grün, Violett, Roth, Gelb in dieser Reihenfolge übereinander sich zeigen, und dass überhaupt das Grün nicht allein oder mit Blau vergesellschaftet allein auftritt

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53. S. 377.

**) STÄDELER a. a. O. S. 30.

über Gelb oder Roth. Eine solche Reaction kann durch reichlichen Indicangehalt des Harns bedingt sein, doch fehlt dann meist das Grün. Ein nicht gallenfarbstoffhaltiger Harn giebt gewöhnlich nur einen braunen, nach unten allmählich heller werdenden Ring an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten. Nie darf man alkoholische Flüssigkeiten mit diesem Salpetersäuregemische untersuchen, da der Alkohol durch reichlichere Bildung von Untersalpetersäure oder Stickoxyd eine ähnliche Farbenscala in der Salpetersäure hervorruft auch ohne Anwesenheit von Gallenfarbstoffen. Enthält eine Flüssigkeit Haemoglobin und Gallenfarbstoffe, so kann man letztere mit Bleiessig fällen, nach Auswaschen mit Wasser den Niederschlag mit kohlensaurem Natron zersetzen, filtriren und im Filtrate mit Salpetersäure prüfen.

Zur Prüfung auf Bilirubin schüttelt man die zu untersuchende Flüssigkeit mit Chloroform, lässt absitzen, decantirt, filtrirt, verdunstet das Chloroform und untersucht den Rückstand auf rhombische Krystalltafeln, die unter dem Mikroskope mit Salpetersäure das oben beschriebene Farbenspiel geben. Zur Untersuchung auf Biliverdin, Biliprasin und Bilifuscin würden sich noch keine allgemeinen Vorschriften geben lassen, es müssten die bei den betreffenden Körpern angegebenen unterscheidenden Reactionen zur Aufsuchung benutzt werden.

Keiner der geschilderten Gallenfarbstoffe zeigt im Spectrum characteristische Absorptionsstreifen bei bestimmter Concentration der Lösung oder Dicke der Flüssigkeitsschicht.

Haematin $C_{96}H_{51}Fe_3N_6O_{18}$.

127. Das Haematin tritt als Zersetzungsproduct des Haemoglobin in alten Blutextravasaten nicht selten auf, auch im Darmcanale findet es sich entweder aus der Nahrung herstammend oder wenn Blut in den Magen gelangt, durch Einwirkung des Magensaftes aus Haemoglobin gebildet. Es findet sich deshalb auch häufig noch in den Fäcalmassen.

Das Haematin wird allein aus den Haeminkrystallen rein gewonnen, indem man diese mit Ammoniak löst, zur Trockne verdunstet, den Rückstand längere Zeit auf 130° erhitzt, mit kochendem Wasser das Chlorammonium auszieht, den Rückstand bei 130° trocknet.

Das so erhaltene Haematin besitzt blauschwarze Farbe und lebhaften Metallglanz, ist nicht sichtbar krystallisirt, giebt nur wie das in der Farbe und Glanz ihm ähnliche Rothgiltigerz einen

braunen Strich und ein braunes Pulver, ist somit pleochromatisch. Es kann auf 180⁰ erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt, stärker erhitzt verkohlt es, ohne sich aufzublähen und giebt beim Verbrennen an der Luft 12,8 pCt. Eisenoxyd als Rückstand. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, etwas löslich mit brauner Farbe in Eisessig, besonders beim Erhitzen. Im wässrigen oder weingeistigen Ammoniak, ebenso in schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Alkohol löst es sich leicht auf, in Alkalien löst es sich sogar in jedem Verhältnisse. Eine ammoniakalische Lösung von Haematin giebt beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen ammoniakhaltigen Rückstand, der in Wasser grösstentheils löslich ist. Das Haematin verbindet sich sowohl mit Alkalien als mit Säuren, die Verbindunden mit Alkalien zeigen in Wasser oder Alkohol gelöst Dichroïsmus, indem sie in dünneren Schichten olivengrün, in dickeren Schichten roth erscheinen, die alkoholischen Lösungen der Verbindungen mit Säuren sind braun gefärbt und nicht dichroïtisch.

Beide Lösungen absorbiren am Wenigsten das äusserste Roth im Spectrum bis etwa zur Linie B des Sonnenspectrum, am Stärksten wie es scheint das violette Licht; bis zu einer Concentration von 0,015 grm. in 100 Ccm. Lösung oder 1 grm. in 6667 Ccm. Lösung zeigt das Haematin in alkalischer Flüssigkeit bei einer Dicke der Schicht von 1 Ccm. einen Absorptionsstreifen zwischen den Linien C und D, etwas näher an C als an D. In der sauren alkoholischen Lösung dagegen zeigt das Hämatin einen schmalen Absorptionsstreifen, in dessen Mitte etwa die Linie C des Sonnenspectrum liegt.

Fügt man zu einer alkalischen Lösung von Haematin Cyankalium, so verschwindet der Dichroïsmus der Lösung nicht vollständig, aber dieselbe wird durchsichtiger, rothbraun, in dünnen Schichten olivengrün, es bildet sich dabei eine Cyanverbindung. Diese Cyanhaematincyankaliumlösung absorbirt am Wenigsten das Licht zu beiden Seiten der Linie C des Sonnenspectrum, zeigt beim Verdünnen schwachen Dichroïsmus und einen verwaschenen, beim Verdünnen bald verschwindenden Absorptionnsstreif zwischen D und E etwas näher an D.

Ammoniakalische Haematinlösung wird durch Chlorcalcium oder Chlorbarium in braunen Flocken von Haematinkalk oder Haematinbaryt gefällt.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Haematin langsam unter Entfärbung zerlegt, sehr schnell tritt diese

Zerlegung durch Einleiten von Chlor in alkalische Haematinlösung ein. Concentrirte reine Salzsäure scheint das Haematin gar nicht anzugreifen, in concentrirter Schwefelsäure dagegen löst es sich, wenn es fein gepulvert war, beim Zusammenreiben leicht zu einer dichroïtischen, in dünnen Schichten grünen, in dickeren Schichten rothbraunen Flüssigkeit, welche mit Wasser verdünnt Abscheidung eines braunen Niederschlags giebt, der in Alkalien leicht löslich ist, beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung einen blauschwarzen, metallisch glänzenden Rückstand giebt, der kein Eisen enthält (sog. eisenfreies Haematin).

Salzsaures Haematin oder Haeminkrystalle.

$C_{96}H_{51}N_6Fe_3O_{18}HCl.$

128. Man erhält salzsaures Haematin amorph durch Kochen von Haematin mit Salzsäure aber auf diesem Wege nicht deutlich krystallisirt. In regelmässigen Krystallen erhält man es dagegen aus Haemoglobin oder Methaemoglobin durch Behandlung derselben mit Chlornatrium und starker Essigsäure.

Zu seiner Darstellung wird defibrinirtes Rinderblut oder das Blut anderer Thiere mit dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser verdünnt und Bleiessig zugefügt, so lange ein Niederschlag entsteht (ein zu grosser Ueberschuss von Bleiessig ist zu vermeiden). Man filtrirt dann, fällt das überschüssige Blei aus dem Filtrat durch etwas kohlensaures Natron aus, filtrirt und verdunstet die klare Lösung bei gewöhnlicher Temperatur möglichst schnell in flachen Gefässen im Luftstrome oder im Vacuum über Schwefelsäure, pulverisirt den Rückstand und reibt ihn nach und nach mit dem 15 bis 20fachen Gewichte käuflichen Eisessig zusammen, dem man ein Wenig Kochsalz zufügt; man bringt dann die braune Mischung in einen Kolben, lässt unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade etwa eine bis 2 Stunden oder, so lange bis jede Spur von rückständigen ungelösten Flocken verschwunden ist, fügt etwa das 5fache Volumen völlig reines Wasser hinzu und lässt im Becherglase etwa 1 Woche bedeckt an einem vor Staub geschützten gleichmässig erwärmten Orte stehen. Dann giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, kocht letztere nochmals mit etwas Eisessig einige Zeit, fügt dann grossen Wasserüberschuss hinzu und lässt den Niederschlag absitzen, giesst ab und wäscht mehrmals durch Zufügen grosser Wassermengen und Absetzenlassen aus; nach völligem Auswaschen trocknet man die Krystalle auf dem Wasserbade.

Eine gleichfalls zweckmässige Darstellungsmethode ist die folgende. Man mischt defibrinirtes Blut mit einem grossen Ueberschusse einer Mischung von 1 Theil concentrirter Steinsalzlösung und 9 Theilen Wasser, lässt am kühlen Orte am Besten bei 0° die Blutkörperchen sich absetzen, decantirt dann, mischt die Blutkörperchen mit einer neuen Portion der auf $^1/_{10}$ der Sättigung verdünnten Kochsalzlösung, lässt absitzen, giesst ab, soweit es geht und lässt dann die Blutkörperchen in einer flachen Schale bei gewöhnlicher Temperatur am Besten im Vacuum trocknen, pulverisirt die Masse, reibt sie mit dem 20fachen Gewichte Eisessig zusammen, ohne Kochsalz zuzufügen und verfährt im Uebrigen wie es bei der ersten Darstellungsmethode angegeben ist.

Man erhält das salzsaure Haematin in rhombischen meist dünnen Blättchen von blauschwarzer Farbe im durchfallenden Lichte schmutzig braun erscheinend; sie geben ein braunes Pulver und auf Porcellan braunen Strich und zeigen, wenn sie hinreichend gross sind, schönen Metallglanz und glitzern, wenn sie in einer Flüssigkeit suspendirt im reflectirten Sonnenlichte betrachtet werden, mit seidenartigem Glanze. Man hat diese Krystalle nach ihrem Entdecker TEICHMANN'sche Haeminkrystalle genannt. Bei ihrer Darstellung kann man sich an Stelle der Essigsäure auch der Weinsäure oder Milchsäure doch ohne Vortheil bedienen. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether absolut unlöslich. In concentrirter Essigsäure lösen sie sich beim Kochen in geringer Menge auf, ebenso in concentrirter Salzsäure, leichter in concentrirter Schwefelsäure und sehr leicht in Alkalilaugen, aber nur in Essigsäure und Salzsäure ohne Zersetzung. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie besonders beim Erwärmen Salzsäure und geben beim Zusatz von Wasser das im vorigen Paragraphen geschilderte eisenfreie Haematin. Beim Lösen in Alkalien geben sie Chlormetall und die Haematinalkaliverbindungen, die in Lösung bleiben. Sie können auf 130° ohne Zersetzung erhitzt werden, verbrennen beim Glühen ohne Aufblähen unter Hinterlassung von reinem Eisenoxyd.

Nachweis von Haematin in Flüssigkeiten und Niederschlägen.

129. Nur selten wird es gelingen, in Flüssigkeiten, welche als pathologisches Product Haematin gelöst enthalten, diesen Stoff ohne Weiteres durch sein Verhalten im Spectrum des Sonnenlichts nachzuweisen. Insbesondere ist die Gegenwart von Haemoglobin

und Methämoglobin für eine solche Untersuchung hinderlich. Durch Chlorcalcium kann man aus der mit Ammoniak versetzten Lösung das Haematin fällen, den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure dann mit Wasser waschen, in verdünntem Ammoniak das Haematin wieder lösen und nun die Spectraluntersuchung ausführen. Eine Trennung von Haemoglobin lässt sich auch durch Ausfällung mit basisch essigsaurem Blei ausführen; man zerlegt den Niederschlag durch Oxalsäure, nachdem man ihn in Alkohol zertheilt hat und prüft diese Lösung im Spectrum entweder für sich oder nach Uebersättigen mit Ammoniak. Durch basisch essigsaures Blei wird aber auch das Methämoglobin gefällt und durch Oxalsäure unter Bildung von Haematin zerlegt, deshalb ist der Kalkniederschlag stets vorzuziehen.

Handelt es sich um Nachweis von Haematin in Niederschlägen, die in Wasser nicht löslich sind, so wird meist Extraction mit schwefelsäurehaltigem Alkohol auf dem Wasserbade am Schnellsten zum Ziele führen. Man filtrirt nach längerem Digeriren und prüft das Filtrat bei hinreichender Concentration im Spectrum, macht es dann mit Ammoniak alkalisch, giesst vom ausgeschiedenen schwefelsauren Ammoniak ab und prüft abermals im Spectrum; zur Bestätigung dient der beim Eindampfen des Extractes und Glühen des Rückstandes an der Luft erhaltene Eisengehalt der Asche. Man löst die erkaltete Asche in heisser starker Salzsäure, verdünnt mit Wasser und prüft mit Ferrocyankaliumlösung (vergl. §. 44.) Auf diesem Wege gelingt es z. B. meist in den Fäces bei Fleischkost Haematin mit Sicherheit nachzuweisen.

Braune und schwarze Pigmente in den Geweben; Melanin.

130. Braune oder ganz schwarze Pigmente finden sich in der Chorioidea und Uvea des Auges, dem rete Malpighi vieler Thiere und des Menschen besonders bei Negern, in den Haaren und Federn, der Haut von Reptilien und Fischen, dem Horne der verschiedenen Wirbelthiere, in dem Fischbeine, in den Pigmentzellen an serösen Häuten bei Fröschen, Schlangen u. s. w. Fast bei allen erwachsenen Menschen findet sich mehr oder weniger reichlich ein schwarzes Pigment in Lungen- und Bronchialdrüsen und meist zeigt es sich in denjenigen Organen bei Sectionen als schiefergraue Färbung, welche längere Zeit entzündet waren, ebenso in den Lymphdrüsen, welche von diesen Organen Lymphe empfangen. Schwarze Pigmentirungen in Leichen rühren häufig von Schwefeleisen her, welches durch Fäulniss gebildet wird.

Die sämmtlichen Pigmente der angeführten Gewebe sind amorph, bilden kleinere oder grössere Körnchen, die oft in dem Zellensafte suspendirt lebhafte Molecularbewegung zeigen. Sie sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Säuren. Nur die braunen Pigmente lösen sich theilweise oder ganz in Kalilauge beim Kochen, die schwarzen bleiben meist ungelöst, sind aber so feinkörnig, dass es schwer ist, sie durch Filtration zu gewinnen. Bringt man sie in verdünnte Kalilauge und leitet Chlorgas ein, so werden alle schnell zerstört.*) Concentrirte Salpetersäure auch rauchende greift die schwarzen Pigmente zum Theil sehr langsam an. Die Zusammensetzung ist für die meisten dieser Farbstoffe unbekannt (Rosow fand im Pigmente der Chorioïdea $C_{54,0}H_{5,3}N_{10,1}O_{30}$ Asche 0,6 pCt. Scherer hatte früher C58;28 H5,92 N13,77 O22,03 pCt. gefunden) und es ist nur wegen des Vorkommens und des verschiedenen Verhaltens gegen die angegebenen Reagentien höchst wahrscheinlich, dass 1. diese Pigmente grösstentheils Gemenge verschiedener chemischer Körper sind und 2. dass dieselben durch eine weiter und weitergehende langsame Zersetzung aus dem Haematin gebildet werden.

Wegen ihrer Unlöslichkeit in den oben genannten Lösungsmitteln ist es leicht, die hierhergehörenden Pigmente von den Farbstoffen des Blutes, der Galle und des Harns zu unterscheiden und zu trennen. Da sich Schwefeleisen sofort zerlegt, wenn man es mit Salzsäure überschüttet oder feucht einige Zeit der Luft aussetzt, ist auch eine Verwechselung mit diesem Körper nicht zu fürchten, dagegen ist die Unterscheidung von Steinkohle, Braunkohle etc. nur durch mikroskopische Untersuchung möglich. Von Kohle unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen Chlorgas in alkalischer Flüssigkeit.

Gelber Farbstoff des Blutserums.

Wenn man reines Blutserum mit Essigsäure schwach ansäuert und mit Wasser verdünnt, dann in einer Flasche mit Aether schüttelt, nach dem völligen Absitzen den Aether abgiesst, ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Natron schüttelt, abgiesst und den Aether abdestillirt, so erhält man ein goldgelbes Oel, das seine Farbe weder an Wasser noch an Alkohol der mit Wasser verdünnt ist, noch an Ammoniak abgiebt. Mit wässrigem Ammoniak in Berührung entfärben sich die Tropfen bald und durch reducirende Substanzen als Zinnchlorür u. s. w. ist die gelbe Farbe nicht wieder hervorzurufen. Der Körper ist im Uebrigen noch nicht bekannt.

*) In menschlichen Lungen findet sich oft eine durch Chlor in alkalischer Lösung nicht zerstörbare schwarze, feinkörnige Pigmentsubstanz von 76 pCt. C gehalt.

Farbstoffe des Harns.

131. Der Harn von Menschen, Säugethieren und nackten Amphibien hat stets eine mehr oder weniger dunkle gelbe bis braune Farbe, wenn weder Farbstoffe aus der Nahrung herrührend noch Farbstoffe von Blut und Galle eine Aenderung der Harnfärbung pathologisch herbeigeführt haben. Den normalen gelben Farbstoff (vielleicht sind es auch mehrere Stoffe) des Harns, den SIMON zuerst als Hämaphäïn bezeichnete, hat man trotz zahlreicher Untersuchungen in dieser Richtung nicht zu isoliren vermocht. Wenn man auch meistens leicht Verwechselungen mit medicamentösen Farbstoffen z. B. des Rhabarbers, der Sennesblätter u. s, w. vermeiden kann, so ist es schon deshalb so schwierig jenen Farbstoff zu isoliren, weil der Harn sowohl Stoffe enthält, die durch Alkalien als auch solche, die durch Säuren unter Braunfärbung zerlegt werden. Erwärmt man Harn mit Alkalien oder Kalkmilch, so zerlegt sich der darin in geringer Menge enthaltene Zucker, indem braune humusartige Substanzen entstehen, die durch Kalk- oder Bleisalze gefällt, durch Säuren gelöst werden; versetzt man dagegen Harn mit Säuren, so tritt besonders schnell beim Erwärmen Zerlegung des Indican unter Bildung von Indigroth ein, und da langsam die Zersetzungen beider genannter normaler Harnbestandtheile beim Kochen des Harns vor sich gehen, so ist es erklärlich, dass ein eingedampfter und dann wieder auf sein früheres Volumen verdünnter Harn fast stets eine andere dunklere Farbe angenommen hat, als er vor dem Kochen besass, mochte er alkalisch oder sauer reagiren. Wegen dieser Schwierigkeiten sind nur wenige der Untersuchungen, die bis jetzt über den Harnfarbstoff angestellt worden sind, auch nur einigermassen brauchbar und alle sind mangelhaft. Auch die Spectraluntersuchung scheint für die Verfolgung der Eigenschaften der Harnfarbstoffe keine Vortheile zu bieten, da die Letzteren keine Absorptionsstreifen erkennen lassen.

HARLEY*) hat einen Körper, den er Urohaematin nennt, nach folgender Methode erhalten. Eine grosse Quantität Harn wird unter öfterem Abgiessen von ausgeschiedenen Salzen bis zur Consistenz und Farbe der Melasse eingedampft, dann mit Alkohol extrahirt. Das Alkoholextract zum Kochen erhitzt, wird mit Kalkmilch bis zur Entfärbung versetzt, filtrirt und der Niederschlag zunächst mit Wasser dann mit Aether gut gewaschen und getrocknet. Man bringt ihn nun in Alkohol, den man dann mit Salzsäure an-

*) Chem. and pharm. Journ. Nov. 1852.

säuert, mit dem gleichen Volumen Aether mischt und unter häufigem Umschütteln einige Tage stehen lässt. Nachdem jetzt Wasser hinzugefügt ist bis zur Abscheidung des Aethers, giesst man die Aetherlösung ab, wäscht sie mehrmals mit Wasser (jedoch nicht zu oft, da das Wasser stets Farbstoff aufnimmt), giesst sie dann ganz klar ab und entfernt den Aether durch Abdestilliren. Der hierbei erhaltene Rückstand ist amorph, harzig, dunkelroth, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser oder Säuren, dagegen leicht löslich in Alkalien, aus der ammoniakalischen Lösung wird er durch Chlorcalcium gefällt. Er verbrennt beim Erhitzen auf Platinblech unter Hinterlassung von ein Wenig Eisenoxyd.

Diese Methode der Darstellung von Harley ist wegen der Beimengen von Zersetzungsproducten des Zuckers, Indican u. s. w. sowie wegen des ungeheuren, unvermeidlichen Verlustes an Farbstoffen eine sehr schlechte und man hat durchaus keine Garantie, dass das Urohaematin wirklich ein besonderer Körper und nicht ein variables Gemenge sei.

Besser ist es wohl bezüglich der Isolirung der Harnfarbstoffe, wie es Scherer zuerst that, von den Bleizucker- und Bleiessig-Niederschlägen des Harns auszugehen. Man kann dieselben in Alkohol zertheilt mit Oxalsäure zerlegen, sie lösen sich dann im Alkohol auf, werden durch Kalkmilch wieder daraus gefällt. Die abfiltrirten gewaschenen Kalkniederschläge werden in absoluten Alkohol gebracht, mit concentrirter, vorsichtig mit Alkohol verdünnter und erkalteter Schwefelsäure zersetzt und die alkoholische Lösung, welche ausser dem Farbstoffe Oxalsäure, Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure enthalten kann, mit kohlensaurem Kali, in Pulver im Ueberschusse eingetragen, digerirt und einige Zeit stehen gelassen, endlich filtrirt. Man destillirt dann den Alkohol ab und erhält so eine concentrirte Lösung, welche den Farbstoff und etwas Kali enthält, durch Zusatz von Essigsäure einen gelben Niederschlag giebt, der in Ammoniak löslich ist und durch Uebersättigen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorbarium einen flockigen Niederschlag allmählich absetzt, während ein Theil des Farbstoffes in Lösung bleibt. Dieser gelbe harzige, in Wasser kaum lösliche, in Alkalien leicht lösliche Körper reducirt weder Kupferoxyd noch Silberoxyd in alkalischer Lösung, enthält Stickstoff, kein Eisen, ist in Alkohol oder Aether nur wenig löslich und ist wohl auch noch als Gemenge mehrerer Substanzen anzusehen.

Bei einigen dunklen Harnen zeigte sich eine Einwirkung des

Lichtes auf den Niederschlag, der mit Bleizuckerlösung erhalten war, wurde im Lichte mehr violett und dunkler.

Ein grosser Theil des normalen Harnfarbstoffes wird auch durch Kalkmilch schon ausgefällt. Die Fällung wird besonders vollständig, wenn viel phosphorsaurer Kalk zugegen ist. Der aus diesem Niederschlage nach obiger Methode erhaltene Farbstoff zeigt ein Verhalten, welches nicht von dem oben angegebenen abweicht. Wird die alkoholische und alkalische Farbstofflösung mit Essigsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt, so geht nur ein Theil des Farbstoffs in den Aether über.

Die dunklen Harne, welche besonders bei melanotischen Carcinomen der Leber gelassen werden, geben bei der obigen Behandlung reichlich die beschriebenen Reactionen des normalen Harnfarbstoffs.

Durch salpetersaures oder schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak wird der Harn völlig entfärbt, vielleicht gelingt es aus diesem Niederschlage den Farbstoff rein zu gewinnen. TICHBORNE*) hat den durch schwefelsaures Kupferoxydammoniak erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Erhitzen des ausgeschiedenen Syrups mit starkem Weingeist, Verdampfen des Filtrats und Behandlung des Rückstandes mit Alkohol und Aether eine braune amorphe Masse erhalten, die C67,8 H4,2 N8,6 O19,4 enthielt und die er für den Harnfarbstoff hält.

Die verschiedenen Beobachtungen blauer Farbstoffe im Harne, mögen sie krystallisirte oder amorphe Niederschläge im Harne betreffen, lassen es kaum zweifelhaft erscheinen, dass es in allen Fällen Indigo war, welches sich niedergeschlagen hatte. Ueber diese blauen Niederschläge und blaue Färbung des Harns auf Säurezusatz, sowie über die Rothfärbung dieser mit Säuren behandelten Harne durch Bildung von Indigroth (Urrhodin von HELLER genannt) vergl. §. 118. Anmerkung und §. 117.

Einen Körper, welcher die Harnsäuresedimente in Digestionsstörungen und fieberhaften Krankheiten, Herz-, Lungen- und besonders rheumatischen Affectionen oft lebhaft ziegelroth bis rosenroth färbt, hatte PROUT theils für Murexid gehalten, theils als rosige Säure (rosacic acid) bezeichnet; GOLDING BIRD hat diesen Körper Purpurin, HELLER Uroerythin genannt, wenigstens scheint es, dass alle diese Autoren denselben Farbstoff mit diesen Namen bezeichnen. Dieser Farbstoff wird, wie es scheint, durch verdünnte

*) Chem. News Bd. 5. S. 171.

Säuren nicht angegriffen, durch Natronlauge grün gefärbt. Durch Alkalien wird er leicht gelöst, durch essigsaures Blei aus den Lösungen niedergeschlagen. Doch scheinen diese Sedimente wenigstens zwei verschiedene Farbstoffe zu enthalten, von denen der eine aus manchen Sedimenten durch Chloroform mit prächtig purpurrother Farbe gelöst wird, auch in Alkohol leicht löslich ist, während HELLER angiebt, das Uroerythrin sei in Alkohol nicht löslich und dass den Sedimenten durch Alkohol nur Urrhodin (Indigroth) und Uroglaucin (Indigo) entzogen werde.

Blauer Farbstoff des Eiters; Pyocyanin.

132. Eine Blaufärbung des Eiters in Wunden ist häufig beobachtet, aber erst in neuester Zeit von LÜCKE*) hinsichtlich ihrer Ursachen gut untersucht worden. Es rührt nach LÜCKE diese Blaufärbung von der Gegenwart einer eigenthümlichen Vibrionenart ähnlich dem Vibrio lineola EHRENB. her, der sich von einer Eiterfläche auf die andere verpflanzen lässt. Zur Darstellung des Pyocyanin aus blauem Eiter empfielt LÜCKE: Die blauen Compressen, Charpie u. s. w. 24 Stunden in dünnem Weingeist zu maceriren, die meist grün gefärbte Flüssigkeit dann zu filtriren und den Alkohol schnell grösstentheils abzudestilliren. Der Rückstand noch warm filtrirt giebt ein klares grünes Filtrat; dies wird im Kolben mit wenig Chloroform geschüttelt, welches mit verschiedenen anderen Körpern auch den blauen Farbstoff aufnimmt. Man versetzt das klar abgehobene Chloroform unter Umrühren tropfenweise mit sehr verdünnter Schwefelsäure, bis es völlig roth erscheint. Es scheidet sich dann eine schöne rothe wässrige Schicht über dem Chloroform ab, die man abhebt, im Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt und dann Aetzbarytlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit wieder blau erscheint, filtrirt dann, wäscht mit Wasser. Die vereinigten Filtrate werden mit Wenig Chloroform geschüttelt und die klar abgetrennte blaue Chloroformlösung an der Luft verdunsten lassen.

Das hierbei erhaltene Pyocyanin krystallisirt in mikroskopischen Nadeln oder durch rechtwinkliche Kanten begrenzten Blättchen. Die Krystalle sind luftbeständig, schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich. Sie lösen sich leicht in Chloroform, Alkohol, Wasser, schwerer in Aether. Durch Säuren wird das Pyocyanin

*) LANGENBECK Arch. f. Chirurgie III. S. 135. Hier findet sich auch die übrige wichtige Literatur.

roth gefärbt wie Lackmus, durch Alkalien wieder blau. Aus der alkoholischen oder wässrigen Lösung wird es durch Alaun oder essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Durch Chlor, rauchende Salpetersäure, Terpentinöl wird es zerstört. Starke Säuren verändern es beim Erwärmen. In verdünnten Säuren gelöst ist es ziemlich beständig, während es besonders in unreiner wässriger oder alkoholischer Lösung auch unreiner Chloroformlösung sich bald zerlegt.

Glutin und leimgebendes Gewebe, Collagen.

133. Das leimgebende Gewebe bildet die intercellulare, mehr oder weniger geformte faserige bis hyalin formlose Substanz des eigentlichen Bindegewebes, der Sehnen, Bänder, Fascien, Knochen und Elfenbeinsubstanz der Zähne. Es ist stets mit wässriger Flüssigkeit imbibirt und verdankt dieser Imbibition seine Beweglichkeit. Beim Kochen mit Wasser wird es in Glutin umgewandelt, ohne dass dabei eine Gewichtsänderung eintritt. Durch verdünnte Säuren wird das leimgebende Gewebe in der Kälte aufgequellt, in der Wärme leichter gelöst, als durch Kochen mit Wasser. Ebenso löst es sich ziemlich leicht in erwärmter Alkalilauge. In Alkohol schrumpft es zusammen.

Das Glutin oder der Leim durch Kochen von Bindegewebe mit Wasser erhalten quillt in kaltem Wasser auf, ohne sich zu lösen, löslich ist er in heissem Wasser, beim Erkalten die bekannte Gallert bildend, deren Consistenz von der Reinheit des Leims, dem Concentrationsgrade, der Abwesenheit von Säuren und Alkalien abhängt. Säuren und Alkalien auch Essigsäure lösen den Leim schon in der Kälte auf.

Kocht man Leim lange Zeit mit Wasser, so verliert er die Fähigkeit, beim Erkalten der Lösung zu gelatiniren, die Lösung ist dann auch kalt gut filtrirbar. Die Leimlösungen werden weder durch Säuren noch durch Alkalien im Ueberschusse gefällt, weder Bleiessig noch Essigsäure und Ferrocyankalium geben Niederschläge, dagegen treten in den Leimlösungen Fällungen ein durch Gerbsäure oder Quecksilberchlorid. Die durch diese Reagentien erhaltenen Niederschläge setzen sich nicht völlig ab und sind nicht klar durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen. Mit Alkalilauge und etwas schwefelsaurem Kupferoxyd gekocht geben die Leimlösungen eine violette Lösung, die beim längeren Kochen hellroth wird, ohne Oxydul auszuscheiden. Durch Kochen mit Schwefelsäure oder mit starker Alkalilauge oder durch Fäulniss wird das Glutin unter Bildung von Leucin und Glycocoll zerlegt, bei

der Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert es Blausäure, Cyanmethyl, Cyanäthyl, Cyanbutyl, Bittermandelöl und ein nach Zimmtöl riechendes, dickflüssiges, röthlichgelbes Aldehyd, welches durch Kochen mit Kalilauge in Collinsäure $C_{12}H_4O_4$ übergeht.

Die Glutinlösungen zeigen starke linksseitige Circumpolarisation. Die spec. Drehung*) des in Wasser oder sehr wenig Alkali enthaltendem Wasser gelösten Glutin ist etwa $(\alpha)_j = -130^0$ bei 30^0 Temperatur. Sowohl stärkerer Alkali- als Essigsäurezusatz vermindert die spec. Drehung auf 112^0—114^0. Ammoniak hat keine bemerkbare Einwirkung auf die Drehung.

Die Unlöslichkeit in kaltem, Löslichkeit in heissem Wasser und Bildung der Leimgallert beim Erkalten sind die wichtigsten Eigenschaften für Trennung und Nachweis des Collagen.

Das Glutin wird hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in Alkohol oder kaltem Wasser, Leichtlöslichkeit in heissem Wasser und Gelatiniren beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung, Löslichkeit in Essigsäure (Unterschied von Chondrin) Mangel der Fällung durch Ferrocyankalium in der essigsauren Lösung (siehe Albuminstoffe) Nichtfällbarkeit durch Bleiessig, Fällung durch Gerbsäure characterisirt. Die starke Linksdrehung der wässrigen Lösung kann zur Unterscheidung von manchen Körpern dienen.

Albuminstoffe oder Proteïnkörper.

134. Die eiweissartigen Körper sparsam in fast allen Pflanzentheilen enthalten bilden bei Menschen und Thieren in Blut, Muskeln, Nerven, Drüsen und anderen Organen und Flüssigkeiten die Hauptmasse der festen Stoffe. Frei von Albuminstoffen sind im normalen Zustande Harn, Schweiss, Galle, Thränen, auch andere eigentliche Secrete enthalten selten mehr als Spuren davon.

Die Zusammensetzung der Albuminstoffe ist wie es scheint nicht vollkommen gleich, doch kennt man noch nicht die Constitution und Moleculargewichte dieser Körper sondern nur annähernd aus einer grossen Anzahl von Analysen die procentische Zusammensetzung derselben.

*) de Bary Physiol. chem. Untersuch. d. Eiweisskörper u. Leimstoffe. Diss. Tübingen. 1864. S. 30.

Diese Stoffe enthalten C 52,7 bis 54,5 Procent.

C	52,7	bis	54,5	Procent.
H	6,9	„	7,3	„
N	15,4	„	16,5	„
O	20,9	„	23,5	„
S	0,8	„	1,6	„

Der vielfach angegebene Phosphorgehalt der Eiweisskörper scheint nur durch Verunreinigungen veranlasst zu sein (Phosphorsaurer Kalk besonders).

Alle Eiweissstoffe sind amorphe*) Körper, soweit sie rein dargestellt sind, theils löslich theils unlöslich in Wasser, löslich in überschüssiger Essigsäure, auch leichter löslich in Alkalien, grösstentheils unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrigen Lösungen haben neutrale Reaction, zeigen stets linksseitige Circumpolarisation. Concentrirte Schwefelsäure sowie Salzsäure lösen alle Eiweisskörper auf; die Lösung in Salzsäure wird allmählich blau, dann violett, endlich braun; Erwärmen beschleunigt diesen Farbenwechsel. Durch starke Salpetersäure werden die Albuminstoffe besonders schnell beim Erwärmen gelb gefärbt und zersetzt unter Bildung eines gelben Niederschlags Xanthoproteïnsäure genannt, der sich in Alkalien auch in Ammoniak mit orangerother Farbe löst; durch Erhitzen mit Königswasser zerfallen sie unter Bildung von Fumarsäure, Oxalsäure und Chlorazol. Unterchlorigsaure Salze zersetzen sie in Oxalsäure, Leucin, Kohlensäure u. s. w. Durch Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder Braunstein und Schwefelsäure liefern die Albuminstoffe fette flüchtige Säuren, deren Aldehyde, Nitrile, Bittermandelöl, Kohlensäure etc.

Kaustische Alkalien zersetzen sie je nach der Temperatur, bei der sie einwirken, schnell oder allmählich unter Bildung von Leucin, Tyrosin, Oxalsäure, Kohlensäure, Ammoniak.

Aus ihren Lösungen werden die Albuminstoffe gefällt:

1) durch starke Mineralsäuren im Ueberschusse derselben,

2) durch Essigsäure oder etwas Salzsäure und Ferrocyankalium,

3) Durch Essigsäure und reichlichen Zusatz concentrirter Lösung von neutralen Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden. Ebenso wie diese Salze wirken arabisches Gummi und Dextringummi.

*) Die kürzlich von VAN DEEN gemachten Angaben können in ihrer jeder bisherigen Beobachtung widersprechenden Weise erst Berücksichtigung verdienen, wenn untersucht ist, woraus die von ihm dargestellten Krystalle bestehen. Med. Centralblatt 1864. No. 19.

4) durch basisch essigsaures Bleioxyd,

5) durch Quecksilberchlorid,

6) durch Gerbsäure,

7) durch pulveriges kohlensaures Kali bis fast zur Sättigung in die Flüssigkeit eingetragen.

8) Die meisten Albuminstoffe werden auch durch Alkohol aus ihren Lösungen völlig ausgefällt, bei Gegenwart von freiem Alkali sind sie jedoch in heissem Alkohol etwas löslich.

Nachweis von Albuminstoffen in Flüssigkeiten.

135. Wenn es sich darum handelt, zu untersuchen, ob eine Flüssigkeit Albuminstoffe enthalte ohne Rücksicht auf die Unterscheidung der einzelnen Eiweisskörper von einander, ist es zweckmässig, eine oder mehrere der folgenden Proben anzustellen.

1) Man erhitzt eine Probe der Flüssigkeit zum Kochen und fügt dann Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Ist entweder beim Kochen schon ein Niederschlag entstanden, der nach Zusatz der Salpetersäure unverändert bleibt, oder entsteht ein solcher Niederschlag beim Zusatz der Salpetersäure, so ist die Flüssigkeit eiweisshaltig.

Entsteht (z. B. im Harne) beim Kochen ein Niederschlag, der auf Zusatz der Salpetersäure verschwindet, so ist kein Eiweiss in der Flüssigkeit, der durch die Säure gelöste Niederschlag besteht vielmehr aus phosphorsaurem Kalk (menschlicher Harn) oder aus kohlensaurem Kalk (Harn der Pflanzenfresser).

Fügt man zu wenig Salpetersäure zu der zu prüfenden Flüssigkeit, so können Eiweisskörper in Lösung bleiben.

2) Man säuert eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit stark mit Essigsäure an und fügt dann einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu, sind Eiweisskörper in der Flüssigkeit, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag.

3) Man versetzt eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur stark sauren Reaction, fügt ein der Flüssigkeit gleiches Volumen concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron hinzu und erhitzt zum Kochen. Ein entstehender Niederschlag zeigt die Gegenwart von Albuminstoffen an.

Diese dritte sehr zuverlässige Prüfungsmethode hat vor der ersten den Vorzug, dass durch die Essigsäure und das Glaubersalz keine Zersetzung anderer Stoffe bewirkt wird und nach Abfiltriren des ausgeschiedenen Eiweisses in dem Filtrate noch auf andere organische Körper Zucker u. s. w. geprüft werden kann.

Die so häufig angewendete Methode auf Eiweissstoffe durch Zusatz von Salpetersäure zur nicht gekochten Flüssigkeit zu prüfen, kann im Harne unter Umständen zu Verwechselung von Harnsäureausscheidungen mit Spuren von Albuminstoffen Veranlassung geben. Auch ist es nicht zweckmässig, durch Kochen einer Probe unter allmählichem Zusatze von etwas Essigsäure zu prüfen, da die Albuminstoffe sich hierbei sehr verschieden verhalten, ein Ueberschuss von Essigsäure aber stets die Eiweisskörper beim Kochen in Lösung erhält.

Trennung der Albuminstoffe von anderen Körpern in Flüssigkeiten.

136. Um eine Flüssigkeit von Eiweissstoffen zu befreien, kocht man dieselbe meist, indem man, falls sie nicht schon saure Reaction besitzt, so lange tropfenweise verdünnte Essigsäure hinzufügt, bis gut flockige Gerinnung erreicht ist. Wegen der Löslichkeit der Eiweissstoffe in überschüssiger Essigsäure ist es nöthig, im Zusatz dieser Säure sehr vorsichtig zu sein. Diese Methode der Abscheidung ist aber nur anwendbar, wenn man nicht zu fürchten hat, durch Kochen der Flüssigkeit andere Stoffe zu zersetzen und es ist daher bei vielen Untersuchungen zweckmässiger, entweder durch Bleiessig oder grossen Ueberschuss von Alkohol die Ausfällung der Eiweissstoffe ohne Anwendung der Wärme zu bewirken.

Da der Bleiessig im Ueberschusse zugefügt mehrere Albuminstoffe wieder löst, so ist bei seiner Anwendung gleichfalls Vorsicht anzuempfehlen.

Kalter Alkohol in grossem Ueberschusse angewendet fällt sämmtliche Albuminstoffe bis auf geringe Spuren, wenn sich nicht viel Alkali in der Flüssigkeit befindet. Ist letzteres der Fall, so fügt man zu der mit viel Alkohol versetzten Flüssigkeit tropfenweise verdünnte Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction. Durch den Zusatz des Alkohol erwärmt sich die Mischung und da die Eiweissstoffe in warmem Alkohol löslicher als im kalten sind, so lässt man die Mischung an einem kühlen Orte einige Zeit stehen, ehe man filtrirt.

Ein vortreffliches Mittel zur Abscheidung der Albuminstoffe aus Flüssigkeiten ist das essigsaure Eisenoxyd, welches man durch Sättigung von Essigsäure mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat schnell bereiten kann. Ist es besonders beim Kochen einer Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Essigsäure nicht geglückt, eine völ-

lige Abscheidung der Albuminstoffe zu erhalten, so kann man dann durch Zusatz von einigen Tropfen dieser Lösung von essigsaurem Eisenoxyd und starkes Aufkochenlassen eine klare, leicht filtrirende Flüssigkeit erhalten. Das essigsaure Eisenoxyd wird beim Kochen in basisches Salz verwandelt und völlig ausgefällt, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit eisenfrei ist.

In einigen Fällen ist es zweckmässig, zur völligen Abscheidung der Albuminstoffe die Flüssigkeiten nach Ansäuern mit Essigsäure auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdunsten, den Rückstand zu pulverisiren, mit siedendem Alkohol, dann mit Aether endlich mit heissem Wasser zu extrahiren. Die Eiweissstoffe bleiben bis auf etwa sich lösende Spuren von Caseïn zurück.

Nachweis sehr geringer Spuren von Albuminstoffen in Flüssigkeiten.

137. Um nicht wägbare Spuren von Albuminstoffen, welche durch die in §. 134. beschriebenen Reactionen nicht mehr angezeigt werden, noch aufzufinden, hat man benutzt:

1) Die Violettfärbung von Flüssigkeiten, welche Spuren von Albuminstoffen enthalten, beim Kochen mit Natronlauge und einem oder ein Paar Tropfen Kupfervitriollösung.

2) Die Gelbfärbung solcher Flüssigkeiten beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure.

3) Die Rothfärbung derselben beim Erhitzen mit dem MILLON-schen Reagens.

Das MILLON'sche Reagens erhält man nach MILLON's Vorschrift*) durch Auflösen von Quecksilber im gleichen Gewichte starker Salpetersäure (1 Aequivalent NO_5 mit $4\frac{1}{2}$ Aequivalenten HO. Siedepunct 115°—120°) zunächst in der Kälte, zuletzt unter mässigem Erwärmen. Ist das Metall völlig gelöst, so fügt man 2 Volumen Wasser zu 1 Volumen der salpetersauren Lösung, lässt einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit dann klar vom krystallinischen Niederschlage ab.

Diese Flüssigkeit färbt Lösungen, die Spuren von Albuminstoffen enthalten, schon in der Kälte roth, aber erst bei 60°—70° tritt die Reaction vollkommen ein und man kann bis zum Sieden erhitzen; Ueberschuss der Lösung beeinträchtigt die Färbung nicht.

*) Compt. rend. T. 28. p. 40.

Die einzelnen Albuminstoffe.

138. Trotz zahlreicher auch neuerer sorgfältiger Arbeiten über die Unterscheidung der einzelnen Eiweissstoffe von einander*) ist man noch nicht dahin gelangt, eine vollkommene systematische Darstellung der Reactionen dieser Körper geben zu können; noch weniger ist man im Stande, die einzelnen Körper, wenn sie neben einander in Flüssigkeiten vorkommen, mit Sicherheit von einander zu trennen.

Die folgende Darstellung ist daher nur als ein Versuch zu betrachten, das bis jetzt gewonnene Material zu sichten, so gut es eben geht und vor der grossen Zahl unvollständig bekannter Stoffe die gut characterisirten in ihren chemischen Verschiedenheiten hervorzuheben. Obwohl die Peptone ohne Zweifel den Albuminstoffen zuzuzählen sind, schien es doch zweckmässig, ihnen eine gesonderte Betrachtung zu widmen, da sie hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr weit von den übrigen Albuminstoffen differiren. Abgesehen aber von diesen kann man eigentlich nur 11 verschiedene Albuminstoffe unterscheiden, die in der folgenden Synopsis nach ihren Hauptunterscheidungsmerkmalen zusammengestellt sind.

Synopsis der hauptsächlichsten Albuminstoffe des Thierreichs.

I. Albuminstoffe in Wasser löslich, weder durch Säuren noch durch Alkalien als solche fällbar:

1. Serumalbumin spec. Drehung $(\alpha)_D$**) = — 56°, durch Aether nicht coagulirt; in concentrirter Salzsäure leicht löslich; in dieser Lösung giebt Wasser einen in Wasser leicht löslichen Niederschlag.

*) Einige der wichtigsten Arbeiten in dieser Hinsicht sind:

N. Lieberkühn, Ueber Albumin und Caseïn. Müller's Arch. 1848. S. 285. Pogg. Ann. Bd. 83. S. 117. u. 298. 1852.

E. Brücke, Virchow's Arch. Bd. 12, S. 193. 1857.

de Vintschgau, Ber. d. Wien. Acad. d. Wiss. Thl. 24. S. 493.

Denis, Nouvelles études chimiques etc. sur les substances albuminoides Paris 1856.

Denis, Memoire sur le sang. Paris. 1859.

Alex. Schmidt, Ueber den Faserstoff u. s. w. Reichert u. du Bois-Reym. Arch. 1861. S. 545. u. 1862. S. 428.

Kühne, Untersuchungen über das Protoplasma und die Contractilität, Leipzig. 1864.,

**) Die Bezeichnung $(\alpha)_D$ soll die spec. Drehung für die Frauenhofer'sche Linie D bezeichnen.

2. Eieralbumin spec. Drehung $(\alpha)_D = - 35{,}5^0$, durch Aether fällbar, in concentrirter Salzsäure schwer löslich, in dieser Lösung giebt Wasser einen Niederschlag, der in Wasser kaum löslich ist.

II. Albuminstoffe in Wasser unlöslich, aus ihren Lösungen durch Säuren oder Alkalien oder Wasser fällbar.

A. In sehr verdünnter Salzsäure (0,1 grm. ClH im Liter) löslich:

a. In verdünnter Chlornatriumlösung unlöslich:

3. Caseïn frisch gefällt, faserig, elastisch, in Lösung von saurem phosphorsauren Natron löslich, in der Lösung in verdünnter Salzsäure unveränderlich. Die Lösung in schwach alkalischer Flüssigkeit ist dünnflüssig, nicht fadenziehend.
4. Paralbumin stimmt ganz mit dem Caseïn überein bis auf die schleimig fadenziehende Beschaffenheit der Lösung in schwach alkalischer Flüssigkeit (natürliche Lösungen desselben).
5. Syntonin frisch gefällt kleisterartig gallertig, in saurem phosphorsauren Natron nicht löslich; in der Lösung in sehr verdünnter Salzsäure unveränderlich.

b. In verdünnter Chlornatriumlösung löslich.

6. Myosin verwandelt sich in der Lösung in verdünnter Salzsäure allmählich in Syntonin.
7. Fibrinogene Substanz giebt in ziemlich neutraler Lösung mit fibrinoplastischer Substanz Fibrin.
8. Fibrinoplastische Substanz giebt mit fibrinogener Substanz zusammen Fibrin.

B. In sehr verdünnter Salzsäure unlöslich, ebenso unlöslich in Chlornatriumlösung.

9. Fibrin in feuchtem Zustande elastisch faserig, beim Erhitzen coagulirt, in Salzlösungen quellend oder zum Theil gelöst, von Jod gelbgefärbt.
10. Coagulirtes Albumin feucht, bröckelig, brüchig, in kochendem Wasser unveränderlich, durch Jod gelbgefärbt.
11. Amyloïde Substanz stimmt im Uebrigen mit dem coagulirten Albumin überein, nur wird sie durch Jod roth bis violett gefärbt.

Specielle Beschreibung der einzelnen Albuminstoffe.

Serumalbumin.

139. Das Serumalbumin von Denis Serin genannt findet sich reichlich im Blutserum, der Lymphe, dem Chylus, in Transsudaten, vielen pathologischen Cystenflüssigkeiten und tritt bei Nierenkrankheiten meist allein von allen Albuminstoffen in den Harn über. In der Milch findet sich viel Serumalbumin im Beginne der Lactation später nur wenig davon. Es ist der im thierischen Körper am Reichlichsten vorhandene Eiweissstoff.

Ein ziemlich reines Serumalbumin stellt man aus Blutserum oder Hydroceleflüssigkeit dar, indem man sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise so lange unter Umrühren hinzufügt, bis ein flockiger Niederschlag entstanden ist, man filtrirt dann, verdunstet im Vacuum oder im Wasserbade bei 40^0 in flachen Schalen auf ein kleines Volumen nachdem man mit etwas kohlensauren Natron wieder nahezu neutralisirt hat, bringt dann die concentrirte Lösung in eine Diffusionszelle (vergl. §. 10.) mit Pergamentpapier unten verschlossen, setzt diese in destillirtes Wasser und wechselt letzteres alle 6 Stunden. Wenn keine Salze mehr ins Wasser übertreten, giesst man den Inhalt der Zelle wieder in eine Schale und verdunstet im Vacuum oder bei 40^0 auf dem Wasserbade zur Trockne. Das so dargestellte Albumin enthält stets noch geringe Mengen von Salzen, und bei der längeren Behandlung im Diffusionsapparate kommen leicht viele Infusorien hinein.

Zur Darstellung eines ziemlich reinen Serumalbumin kann man auch nach Wurtz Blutserum oder Hydroceleflüssigkeit mit Bleiessig fällen, den Niederschlag mit Wasser gut auswaschen, dann in Wasser zertheilen, durch einen anhaltenden Kohlensäurestrom die Bleiverbindung zerlegen und durch Filtration eine ziemlich reine (aber sehr trübe) Serumalbuminlösung gewinnen.

Das gereinigte Albumin stellt getrocknet eine hellgelbliche, spröde, glasige, durchsichtige, etwas hygroskopische Substanz dar, die nach völligem Trocknen ohne Zersetzung auf 100^0 erhitzt werden kann. In Wasser ist es klar löslich, die concentrirte Lösung ist klebrig, aber nicht fadenziehend, etwas opalescirend mit schwacher weisslicher Fluorescenz. Das Serumalbumin zeigt in der wässrigen neutralen Lösung eine spec. Drehung von — 56^0 für Licht der Linie D im Spectrum. Durch Alkohol wird es aus seinen Lösungen gefällt, wird der Alkohol sofort wieder abgegossen, so löst es sich bis auf eine Trübung wieder auf, bleibt es aber

einige Minuten unter Alkohol, so löst es sich nur theilweise wieder in Wasser und ist theilweise in Albuminat, zum andern Theil in coagulirtes Albumin übergegangen. Lange Einwirkung von Alkohol scheint das ganze Serumalbumin in coagulirtes überzuführen, und diese Wirkungen scheinen um so schneller zu erfolgen, je höher die Temperatur ist.

Durch Kohlensäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure wird Serumalbumin nicht aus den Lösungen gefällt und wenn die Temperatur nicht hoch ist, die Säuren nicht concentrirt angewendet sind und die Einwirkung nicht zu lange gedauert hatte, kann durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünntem Ammoniak eine klare neutrale Lösung von Serumalbumin wieder erhalten werden. Je höher dagegen die Temperatur, 2, je stärker die Concentration der zugefügten Säure, 3, je grösser ihre Quantität, desto schneller wird das Serumalbumin in andere Albuminstoffe (wie es scheint Syntonin) verwandelt, indem die Flüssigkeit eine weissliche Opalescenz und eine Vergrösserung der spec. Drehung von — 56⁰ auf ungefähr — 71⁰ annimmt. Diese Einwirkung zeigen ausser der Kohlensäure alle oben genannten Säuren. Versetzt man eine Lösung von Serumalbumin mit einer geringen Menge einer sehr verdünnten Mineralsäure, so wird es weder gefällt, noch sonst in bemerkbarer Weise verändert, durch grosse Quantitäten concentrirter Säuren wird es zunächst getrübt unter Steigerung der Circumpolarisation und Fällbarkeit beim Neutralisiren, durch noch grössere Quantitäten wird es sofort gefällt. Am Energischsten wirkt in dieser Beziehung die Salpetersäure. Reine concentrirte Salzsäure im Ueberschusse zu Serumalbuminlösungen gesetzt giebt erst flokkigen Niederschlag, der sich zur klaren Flüssigkeit wieder löst. In dieser Lösung zeigt das Serumalbumin eine Steigerung der spec. Drehung auf — 78,7⁰. Durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung entsteht ein flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltriren und Auspressen sich klar in Wasser löst und alle Eigenschaften des salzsauren Syntonin zeigt und in der salzsauren Lösung bleibt ein peptonartiger Körper ungelöst.

Aetzammoniak wirkt auf Serumalbuminlösungen nur allmählich verändernd ein unter endlicher Abnahme der Circumpolarisation; der dabei entstehende Eiweisskörper ist durch Neutralisiren fällbar. Kali- oder Natronlauge verwandeln das Serumalbumin in wässriger Lösung unter bedeutender Steigerung der Circumpolarisation in Alkalialbuminat, selbst geringe Mengen von Aetzalkali zeigen diesen Effect; bei längerer Dauer der Einwirkung des

Aetzalkali nimmt die Circumpolarisation wieder ab. Sehr concentrirte Lösungen von Serumalbumin tropfenweise unter Umrühren mit concentrirter Kalilauge versetzt erstarren zu einer völlig durchsichtigen Gallert von Kalialbuminat, die jedoch nicht so consistent wird, als Eieralbuminlösung unter gleichen Umständen. Beim Erhitzen auf 72° bis 73° wird das Serumalbumin aus Blutserum, Hydroceleflüssigkeit u. s. w. in Flocken oder als compacte Masse coagulirt, nachdem über 60° bereits Trübung der Flüssigkeit sich eingestellt hat. Durch Zusatz von sehr verdünnter Phosphorsäure oder Essigsäure; 2, durch Zusatz von Chlornatrium oder anderen neutralen Alkalisalzen wird der Coagulationspunct erniedrigt, durch Zusatz von sehr wenig kohlensaurem Natron dagegen erhöht. Aus diesem Grunde gerinnt das Serumalbumin in sauer reagirenden Harnen meist unter 70°, oft schon in den 50er Graden oder bei einer noch niedrigeren Temperatur und in alkalischen eiweisshaltigen Harnen tritt die Coagulation, wenn überhaupt, erst über 73° ein. Auch in alkalischen Flüssigkeiten erniedrigt der Salzzusatz den Coagulationspunct. Bei grösserem Salzzusatz und hinreichendem Ansäuren mit Essigsäure erhält man Erniedrigung des Coagulationspunctes bis in die 20er Grade.

Durch die meisten Salze schwerer Metalle wird Serumalbumin aus seinen Lösungen gefällt.

Durch Schütteln mit Aether tritt keine Coagulation ein.

Eieralbumin.

140. Das Eiweiss der Vogeleier enthält in ein Fächerwerk von feinen Membranen eingeschlossen einen Eiweisskörper, den man meist für identisch mit dem Serumalbumin gehalten hat, der aber in seinem Verhalten sehr wesentliche Differenzen zeigt.

Man stellt das Eieralbumin dar durch Zerschneiden des Eiweisses mit der Scheere in kleine Stücke, Pressen der zerschnittenen Masse durch Leinwand und Filtriren. Es ist zweckmässig, die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit dem gleichen Volumen Wasser zu versetzen und wünscht man die Lösung möglichst farblos, so ist die Filtration in einer Kohlensäureatmosphäre bei völligem Ausschluss von Sauerstoff vorzunehmen. Die filtrirte Lösung wird auf dem Wasserbade bei 40° concentrirt und durch Diffusion (vergl. §. 10.) in der gleichen Weise vom grössten Theile der Salze befreit, wie es im vorigen Paragraphen bezüglich der Darstellung des Serumalbumin angegeben ist.

Das bei nicht zu hoher Temperatur getrocknete Albumin

gleicht völlig dem Serumalbumin in Aussehen, Löslichkeit in Wasser u. s. w., seine spec. Drehung für gelbes Licht in wässriger Lösung ist — 35°,5. Durch Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung gefällt und in coagulirten Albuminstoff übergeführt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird die wässrige Lösung des Eieralbumin nicht gefällt, es bilden sich dabei aber Fasern, Flocken und Häutchen, die weder von Alkalien noch von Säuren leicht gelöst werden; durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure zur Lösung des Eieralbumin tritt, besonders wenn sie sehr verdünnt ist, flockige Fällung ein, der Niederschlag löst sich auf Zusatz von etwas Kochsalz wieder auf (ein Verhalten, welches DENIS veranlasst hat, anzunehmen, dass das Eieralbumin nur durch Alkali- und Salzgehalt des Eiweisses in Lösung erhalten werde, der Körper sei an sich nicht löslich in Wasser, da man aber nur geringe Mengen des Eiereiweisses ausfällen kann durch Zusatz von etwas Säure und viel Wasser, scheint diese Ansicht doch kaum haltbar, jedenfalls enthält aber die Lösung des Eieralbumin eine geringe Menge eines in der verdünnten Lösung durch Essigsäure fällbaren Albuminstoffs). Starke Essigsäure im grossen Ueberschuss giebt mit Eieralbumin keinen Niederschlag sondern eine durchsichtige Gallert, wenn die Lösung hinreichend concentrirt ist. Mit Salzsäure kann eine Eieralbuminlösung stark angesäuert werden ohne zu coaguliren; sie zeigt dann Steigerung der Circumpolarisation auf 37,7° spec. Drehung für gelbes Licht, fügt man aber mehr Salzsäure hinzu, so entsteht weissliche Trübung, dann flockiger Niederschlag, der aus einer in Wasser sehr schwer löslichen Verbindung von Salzsäure mit einem Albuminstoff besteht. Dieser Niederschlag ist in Salzlösungen schwer löslich oder unlöslich, löst sich auch in concentrirter Salzsäure nur langsam bis auf eine bleibende Trübung, in verdünnter Salzsäure ist er kaum löslich. Salpetersäure wirkt im verdünnten Zustande auf Eieralbumin so wie auf Serumalbumin, Aetzkali verwandelt es in concentrirter Lösung in eine brüchige durchsichtige Gallert von Kalialbuminat unter Steigerung der Circumpolarisation und späterer Abnahme derselben bei der längeren Einwirkung des überschüssigen concentrirten Aetzkali. Die wässrige Lösung des Eieralbumin gerinnt etwa bei derselben Temperatur als Serumalbumin unter gleichen Verhältnissen. Durch Schütteln mit Aether tritt allmähliche Fällung des Eieralbumin aus der wässrigen Lösung ein. Injicirt man Eieralbuminlösung in die Venen (BERNARD) oder unter die Haut (STOCKVIS) von Hunden oder Kaninchen, so geht das Eieralbumin bald unverändert in den

Harn über, Serumalbumin in gleicher Weise injicirt geht nicht über. Ein weiterer Unterschied beider Albumine liegt noch in ihrem Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure; das Serumalbumin löst sich leicht darin, das Eieralbumin kaum.

Caseïn und Albuminat oder Proteïn.

141. Sämmtliche Albuminstoffe, in Wasser lösliche sowie die unlöslichen werden durch Behandlung mit Alkalilaugen um so schneller umgewandelt, je concentrirter die Laugen und je höher die Temperatur ist. Es entstehen bei dieser Einwirkung der Aetzalkalien auf die Albuminstoffe zunächst Körper, die in den bisher untersuchten Reactionen unter einander gut übereinstimmen und ebenso keine Differenz von dem Caseïn der Milch zeigen. Dennoch ist sehr wahrscheinlich, dass das Caseïn verschieden von diesen künstlichen Albuminaten ist und dass auch die durch Einwirkung des Aetzalkali aus den verschiedenen Albuminstoffen gewonnenen Körper nicht identisch sind. Wenn man Caseïn aus der Milch mit Aetzalkali löst und dann durch Essigsäure fällt, so zeigt sich Geruch nach Schwefelwasserstoff; dieses Gas lässt sich durch die gewöhnlichen Reagentien deutlich nachweisen und doch zeigt der durch Essigsäure aus der Lösung in der Lauge erhaltene Niederschlag alle Reactionen des Caseïn. Dass aber die durch Einwirkung des Aetzkali auf verschiedene Albuminstoffe erhaltenen Albuminate oder Proteïne (denn einen Unterschied zwischen dem MULDER'schen Proteïn und dem von LIEBERKÜHN besonders geschilderten Albuminat finde ich nicht) nicht identisch sind, zeigt die grosse Verschiedenheit ihrer Einwirkung auf das polarisirte Licht. So wurde durch starke Kalilauge eine Steigerung der spec. Drehung des Serumalbumin auf 86^0 eine Steigerung des Eieralbumin unter gleichen Verhältnissen nur auf 47^0, das Caseïn auf 91^0 das coagulirte Eieralbumin auf 58^0,5 erreicht. Da jedoch diese Unterschiede der spec. Drehung die einzigen sind, die man bis jetzt kennt, würden vielfache Wiederholungen bei einer gesonderten Schilderung der Proteïne und auch des Caseïns erforderlich sein, es möge daher das Gesagte genügen, zu zeigen, dass mehrere Körper mit dem Caseïn in seinem chemischen Verhalten im Ganzen übereinstimmen, wenn auch dieselben keineswegs identisch sind.

Das Caseïn findet sich fast ausschliesslich in der Milch, besonders reichlich in der Milch der Fleischfresser. In den Flüssigkeiten der Gewebe ist es noch nicht mit hinreichender Strenge nachgewiesen (häufige Verwechselung mit den fibrinbildenden Sub-

stanzen). Im Blute fehlt es ganz, in Cystenflüssigkeiten tritt es selten auf.

Aus der Milch erhält man das Caseïn am Besten nach dem von DENIS angegebenen Verfahren. Man fällt die Milch durch Zusatz von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit concentrirter Lösung von jenem Salz, löst dann in Wasser, filtrirt die Fette ab und fällt die klare Lösung mit sehr verdünnter Essigsäure. Statt dessen genügt es jedoch meist zur Caseïngewinnung, die Milch mit Essigsäure zu fällen, nach deren Verdünnung mit Wasser, das abgepresste und gut gewaschene Coagulum dann mit Aether von Fett zu befreien.

Zur Darstellung von Proteïn oder Alkalialbuminat kann, wie oben gesagt ist, jeder Albuminstoff dienen, LIEBERKÜHN*) giebt für dieselbe bezüglich des Eieralbumin folgende Vorschrift. Hühnereiweiss wird mit dem gleichen Volumen Wasser zusammengerührt, filtrirt, das Filtrat in flachen Schalen bei 40° mindestens auf die Hälfte des Volumens verdunstet und nach dem Erkalten tropfenweise so lange mit concentrirter Aetzkalilauge versetzt, bis die Substanz zur festen durchsichtigen Gallert erstarrt ist. Diese Gallert wird in bohnengrosse Stücke zerschnitten, in viel destillirtes Wasser eingetragen, nach kurzem Umrühren das Wasser abgegossen, indem man durch sehr poröse Leinwand die Albuminatstücke zurückhält. Man wiederholt das Auswaschen mit Wasser so lange, bis das Wasser gegen Lackmus keine alkalische Reaction mehr zeigt, und löst das jetzt gereinigte Albuminat in kochendem Wasser oder Weingeist, in denen es sich klar lösen muss. Nach LIEBERKÜHN soll man beim Auswaschen den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoff möglichst vermeiden (?). Da diese Darstellung auf der grösseren Diffusionsgeschwindigkeit des Aetzkali gegenüber der des Kalialbuminat beruht (denn auch das Letztere ist in kalihaltigem Wasser leicht löslich), so ist diese Darstellung mit enormem Verluste an Substanz verbunden, bietet aber den Vortheil, dass man eine scheinbar neutrale Alkaliverbindung des Albuminats erhält.

Durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure kann nun aus der wässrigen oder alkoholischen Lösung des Alkalialbuminats das Albuminat in Flocken, welche zu elastischen Klumpen, Fasern und Häuten zusammenbacken, abgeschieden werden.

Am Einfachsten erhält man ein Albuminat durch Schütteln

*) a. a. O. S. 118.

der Milch mit Natronlauge und Aether, Abheben der klaren alkalischen unteren Flüssigkeitsschicht, Fällung derselben mit Essigsäure und Auswaschen mit Wasser.

142. Das getrocknete Caseïn und die Albuminate sind gelblich durchsichtig, hygroskopisch, in Wasser aufquellend, aber nicht darin löslich. Einmal eingetrocknet lösen sie sich nur schwer in Essigsäure, selbst in Aetzkali langsam, geben aber bei hinreichender Concentration mit letzterem Gallert. Sind diese Körper aus ihren Lösungen flockig ausgefällt, so lösen sie sich leicht in Wasser, welches ein Wenig Alkali enthält und diese Lösung giebt die Reaction des Caseïns, wie es in der Milch enthalten ist. Bei Abwesenheit oder sehr geringem Gehalt an phosphorsaurem Alkali wird nämlich eine derartige alkalische Lösung gefällt durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure, sobald die Reaction der Mischung sauer zu werden beginnt. Es tritt daher in einer solchen Lösung auch Fällung beim anhaltenden Einleiten von Kohlensäure ein und die Fällung ist um so vollständiger, je concentrirter die Lösung und je geringer der Alkaligehalt ist. Das neutrale LIEBERKÜHN'sche Alkalialbuminat wird daher durch Kohlensäure vollständig gefällt, bei Gegenwart von viel Alkali aber unvollständig oder gar nicht. Bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali wird das Albuminat und Caseïn durch Kohlensäure nicht gefällt und mit Essigsäure kann man die Lösung derselben gut ansäuern, ohne dass selbst beim Kochen ein Niederschlag entsteht, fügt man jedoch ein Wenig mehr Essigsäure hinzu, so erfolgt Fällung zunächst beim Kochen allein, nach noch etwas gesteigertem Zusatz der Säure Fällung beim Einleiten von Kohlensäure bei gewöhlicher Temperatur und nun ist der geringste weitere Zusatz von Essigsäure hinreichend um völlige Ausfällung des Caseïn oder Albuminat zu bewirken. Milchsäure und Phosphorsäure verhalten sich wie Essigsäure und es erklärt sich hieraus das Verhalten der Milch im Beginne des Sauerwerdens derselben, ehe sie spontan geronnen ist.

Das durch Neutralisiren der alkalischen Lösung abgeschiedene Albuminat oder Caseïn löst sich leicht in überschüssiger Essigsäure oder in einer Mischung von Wasser und 4 Ccm. rauchender Salzsäure auf 1 Liter Mischung. Durch Neutralisiren mit einem Alkali oder durch überschüssig zugesetzte Mineralsäuren werden diese Lösungen gefällt.

Trägt man in die Lösung eines Alkalialbuminat oder in die

Milch schwefelsaure Magnesia ein, so lange als sich das Salz löst, so wird das Albuminat (Caseïn) gefällt, ebenso verhält sich Chlorcalcium; der Niederschlag löst sich in Wasser leicht wieder auf.

Die sämmtlichen Lösungen der Albuminate und des Caseïns zeigen stärkere linksseitige Circumpolarisation als die Albumine. Das Caseïn der Milch zeigt für gelbes Licht in der Lösung mit schwefelsaurer Magnesia etwa — 80°, in schwach alkalischer Lösung 76°, in ganz verdünnter Salzsäure 87°, in stark alkalischer Lösung 91° spec. Drehung. Die alkalische Lösung variirt hinsichtlich der Drehung je nach stärkerem oder schwächerem Gehalt an Alkali.

Das neutrale oder schwach alkalische Alkalialbuminat sowie das Caseïn in alkalischer Lösung werden durch Alkohol kalt gefällt, durch heissen Alkohol ganz oder theilweise gelöst.

In Lösungen neutraler Salze z. B. Chlornatrium sind die Albuminate nicht löslich.

Durch schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbarium u. s. w. werden die Lösungen der Albuminate gefällt; die so erhaltenen Niederschläge haben nach LIEBERKÜHN meist die Zusammensetzung $C_{72}H_{56}RN_9O_{23}S$, in welcher Formel R ein Atom Metall bezeichnet, dieselbe Zusammensetzung besitzt nach ihm auch das Kalialbuminat.

Durch anhaltendes Kochen von Caseïn mit Wasser wird nach MEISSNER Milchsäure und Kreatinin (?) gebildet.

Die Angabe von SCHÜTZENBERGER*), dass man durch Dialyse aus in Essigsäure gelöstem Albuminat ein lösliches Albumin erhalte, beruht auf einem Irrthum; er hat nach seiner eigenen Beschreibung eine ganz gewöhnliche Albuminatlösung behalten.

Lactoproteïn haben MILLON und COMAILLE**) einen Albuminstoff genannt, den sie nach Entfernung des Caseïn und Albumin aus der Milch im klaren Filtrate durch salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt haben. Da man aber nach ihrem Verfahren entweder Caseïn oder Albumin oder beide in geringer Menge in Lösung behalten muss, so ist das Lactoproteïn entweder mit diesen identisch oder wenigstens nicht frei von deren Beimengung.

Paralbumin.

143. Das Paralbumin ist bis jetzt nur in Ovarialcysten gefunden und zwar tritt es auch in diesen Flüssigkeiten selten allein

*) Compt. rend. T. 58. p. 86.
**) Med. Centralbl. 1864. No. 42.

sondern gewöhnlich mit mehr oder weniger Serumalbumin zusammen auf. Je reichlicher der Gehalt an Paralbumin in diesen Cystenflüssigkeiten ist, desto schleimig zäher sind sie, so dass sie beim Auspressen oft über fusslange Fäden ziehen; sie sind meist durchsichtig, mischen sich gut mit Wasser, sind schwer filtrirbar. Durch Alkohol wird das Paralbumin gefällt, es löst sich aber der Niederschlag selbst nach mehrtägigem Stehen unter Alkohol wieder zur homogenen Gallert in mässig warmem Wasser auf. Durch Kochen wird es coagulirt, aber nicht filtrirbar abgeschieden; auch der vorsichtigste Essigsäurezusatz giebt keine klare Flüssigkeit. Selbst nach der Abscheidung durch Alkohol enthält das Paralbumin noch Alkali. Löst man Paralbumin in viel Wasser und leitet Kohlensäure hindurch, so zeigt sich reichliche flockige Fällung, besser noch gelingt dieselbe durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure, dieser Niederschlag ist leicht löslich in überschüssiger Essigsäure oder in sehr verdünnter Lösung eines Alkali, unlöslich in Chlornatriumlösungen, löslich in sehr verdünnter Salzsäure. Durch Eintragen von krystallisirter schwefelsaurer Magnesia wird Paralbumin aus der schwach alkalischen Lösung nicht gefällt. Mit Essigsäure und Ferrocyankalium geben Paralbuminlösungen einen 6,2 pCt. Ferrocyan enthaltenden Niederschlag, durch Bleiessig werden sie gefällt, durch das überschüssig zugefügte Reagens der Niederschlag wieder gelöst; ebenso verhalten sich Alaun, Kupfervitriol, essigsaures Kupferoxyd. Die spec. Drehung für gelbes Licht beträgt für ziemlich neutrale Paralbuminlösung etwa $-61^{0},5$ auf trocknes Paralbumin berechnet. Die Zusammensetzung dieses Albuminstoffs wurde von Haerlin zu $C_{51,8}H_{6,9}N_{12,8}O_{26,8}S_{1,7}$ gefunden.*)

Syntonin.

144. Sowie durch Einwirkung der Aetzalkalien auf Albuminstoffe die Albuminate entstehen, bildet sich durch Behandlung derselben mit starker Salzsäure Syntonin neben anderen Umsetzungsproducten, die in ihren Eigenschaften den Albuminstoffen noch immer sehr nahe stehen und wie es scheint bildet sich das Syntonin um so reichlicher, je kürzere Zeit die Einwirkung der Säure stattfindet. Eine Bildung von Syntonin aus anderen Albuminstoffen findet ferner bei ihrer Verdauung im Magen als erste Einwirkung des Magensaftes auf dieselben statt (Parapepton

*) Chem. Centralbl. 1862. No. 56.

MEISSNER's). Am Leichtesten verwandelt sich das Myosin in Syntonin, da schon eine Säuremischung mit Wasser, welche 4 Ccm. rauchende Salzsäure im Liter Mischung enthält, binnen kurzer Zeit das Myosin in dieser Weise verändert.

Zur Darstellung des Syntonin behandelt man feinzerhackte und mit Wasser gut ausgewaschene Muskeln mit der angegebenen sehr verdünnten Salzsäure in genügender Quantität, rührt den Brei gut um und filtrirt durch Leinwand. Aus dem Rückstande können durch neue Portionen der verdünnten Säure weitere Quantitäten ausgezogen werden. Die colirten, zur Erzielung eines reinen Präparates noch durch Faltenfilter aus Papier filtrirten Flüssigkeiten geben bei vorsichtiger Neutralisation mit kohlensaurem Natron flockigen gallertigen Niederschlag von Syntonin, welches durch Auswaschen mit Wasser noch zu reinigen ist.

Aus Fibrin oder Serumalbumin erhält man das Syntonin durch Auflösen derselben in rauchender Salzsäure, Filtriren der Lösung, Fällung dieses Filtrates mit dem doppelten Volumen Wasser, Abfiltriren des Niederschlags, Auflösen in Wasser und Fällen durch vorsichtiges Neutralisiren mit kohlensaurem Natron. Ausser dem nicht coagulirten Eieralbumin erhält man auf diesem Wege Syntonin aus allen Albuminstoffen.

Die frisch bereitete Lösung aus den Muskeln mittelst sehr verdünnter Salzsäure enthält noch viel unverändertes Myosin, das sich erst allmählich in Syntonin umwandelt.

Das Syntonin hat die Zusammensetzung $C_{54,1}H_{7,3}N_{16,1}O_{21,5}S_{1,1}$ pCt., bildet aus der salzsauren Verbindung durch Neutralisiren abgeschieden einen flockig gallertigen Niederschlag, ist unlöslich in Chlornatriumlösung irgend welcher Concentration, leicht löslich in sehr verdünnter Salzsäure, auch leicht löslich in schwach alkalischen Flüssigkeiten, z. B. Lösung von kohlensaurem Natron. Flüssigkeiten, welche phosphorsaure Alkalien enthalten, erhalten Syntonin nicht wie das Caseïn und Albuminat in neutraler Lösung; durch Kohlensäure wird Syntonin aus schwach alkalischen Lösungen ausgefällt. Specielle weitere Reactionen, die für das Syntonin angegeben werden, sind:

1. Theilweise Coagulation der Lösung des Syntonin in Kalkwasser beim Kochen. Da jedoch nur im Schaum Coagulation beobachtet ist, will die ganze Reaction nicht viel sagen.

2. Fällbarkeit dieser Lösung nach dem Kochen durch Chlorcalcium oder schwefelsaure Magnesia oder Chlornatrium (so verhalten sich viele Albuminstoffe.)

3. Fällbarkeit des Syntonin aus der Lösung in sehr verdünnter Salzsäure durch neutrale Alkalisalze bei gewöhnlicher Temperatur (dies geschieht auch in Caseïnlösung in dieser verdünnten Säure).

In Wasser zertheiltes Syntonin wird beim Kochen dieses Gemenges unlöslich in sehr verdünnter Salzsäure. Mit starker Essigsäure giebt Syntonin eine weisslich trübe Gallerte, die sich in Wasser nicht klar löst.

In der Lösung in sehr verdünnter Salzsäure zeigt das Syntonin unabhängig vom Concentrationsgrade der Flüssigkeit für gelbes Licht die spec. Drehung = — 72°; etwa die gleiche spec. Drehung besitzt es, wenn es durch etwas kohlensaures Natron gelöst ist. Erhitzt man die erstere Lösung im verschlossenen Gefässe im Wasserbade, so steigert sich die spec. Drehung zu — 84°,8.

Acidalbumin hat man die Albuminstoffe genannt, welche durch Einwirkung von Säure auf natürliche Albuminstoffe entstehen. Diese Producte sind noch nicht ausreichend untersucht, um allgemeinere Gesichtspuncte feststellen zu lassen.

Durch Einwirkung der starken Salzsäure auf nicht coagulirtes Eieralbumin erhält man zunächst einen in Wasser kaum löslichen Albuminstoff, der auch in sehr verdünnter Salzsäure nur sehr wenig löslich ist. Dieser Körper zeigt ein den coagulirten Albuminstoffen ähnliches Verhalten.

Das Parapepton MEISSNER's*) stimmt in allen seinen Reactionen, wie sie MEISSNER selbst angiebt, so vollkommen mit dem Syntonin überein, dass ich kein Bedenken trage, beide für identisch zu halten.

Myosin.

145. Das Myosin, von KÜHNE kürzlich zuerst von anderen Albuminstoffen unterschieden und benannt, bildet sich aus den Albuminstoffen des räthselhaften als Protoplasma oder contractile Muskelsubstanz bezeichneten Gemenges von Stoffen bei deren spontaner Gerinnung (Todtenstarre).

Zu seiner Darstellung wäscht man gut zerkleinerte Muskeln sorgfältig mit Wasser aus und trägt die Masse dann in eine Mischung von 1 Volumen concentrirter Kochsalzlösung und 2 Volumen Wasser ein, reibt sie damit anhaltend zusammen, filtrirt durch Leinwand ab und lässt das schleimige Filtrat in viel destillirtes Wasser eintropfen. Das niederfallende Myosin löst man nochmals

*) Zeitschr. f. rat. Med Bd. 14. S. 305. vergl. auch BRÜCKE Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wiss. 1859. Bd. 37. S. 41.

in etwas Chlornatriumlösung und fällt nach dem Filtriren mit viel Wasser.

Die Zusammensetzung des Myosin ist noch nicht bekannt, man weiss nur, dass es schwefelhaltig ist, wie andere Albuminstoffe. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Chlornatriumlösung, die nicht über 10 pCt- ClNa enthält, trägt man in diese Lösung ClNa bis zur Sättigung ein, so wird das Myosin wieder ausgefällt. Die concentrirte Lösung in Wasser und Chlornatrium ist schleimig zähe aber nicht fadenziehend, stets so trübe, dass die Circumpolarisation nicht wohl bestimmt werden kann. In sehr verdünnter Salzsäure löst es sich zur klaren Flüssigkeit, geht aber in dieser Lösung allmählich in Syntonin über. Fällt man die Lösung bald nach ihrer Anfertigung mit verdünntem kohlensauren Natron, filtrirt, wäscht mit Wasser aus, so löst sich der Niederschlag leicht in Kochsalzlösung, wie oben angegeben ist, lässt man dagegen das Myosin einige Zeit in der salzsauren Lösung, so löst sich der durch kohlensaures Natron erhaltene Niederschlag nicht wieder in mässig verdünnter Kochsalzlösung.

In verdünnten Alkalien ist das Myosin gleichfalls löslich aber (so wie andere Albuminstoffe) unter Umwandlung in ein Albuminat. Durch Erhitzen geschieht die Umwandlung des Myosin in coagulirten Eiweissstoff bei um so niedrigerer Temperatur, je saurer die Reaction der Flüssigkeit ist. Durch Alkohol wird es gleichfalls zur Gerinnung gebracht.

Im Eidotter, der Krystalllinse und einigen Cystenflüssigkeiten finden sich in Wasser unlösliche, in nicht concentrirter Kochsalzlösung lösliche Albuminstoffe, die vielleicht mit dem Myosin identisch sind, aber doch den einen oder anderen kleinen Unterschied in ihren Lösungen zeigen. Insbesondere gelang es mir nicht, diese Körper durch Zusatz von Chlornatrium aus dieser Lösung auszufällen. DENIS betrachtet sie als identisch mit dem Myosin (das er Globulin nennt). Möglicherweise gehören diese Körper zu den im folgenden Paragraphen zu beschreibenden fibrinbildenden Stoffen.

Fibrinogene und Fibrinoplastische Substanz.

146. ALEX. SCHMIDT*) hat gefunden, dass das Fibrin durch das Zusammenkommen von 2 Albuminstoffen entsteht, deren eine er fibrinoplastische und deren andere er fibrinogene Substanz genannt hat. Die erstere, die fibrinoplastische Substanz findet sich besonders reichlich in den rothen Blutkörperchen, ferner im Blutserum, in der Bindegewebsflüssigkeit, der Cornea des Auges etc.;

*) REICHERT u. DU BOIS-REYMOND Arch. 1861. S. 545. u. 1862 S. 428.

die fibrinogene Substanz ist dagegen in den Transsudaten, besonders im Pericardium und in der Hydroceleflüssigkeit, in der Lymphe und im Chylus enthalten. In ihren Reactionen stimmen diese Körper am Nächsten mit dem Myosin überein, da sie wie letzteres in Chlornatriumlösung gelöst und nach DENIS's Angaben (DENIS nennt sie zusammen Plasmin) auch durch Eintragen von Chlornatrium bis zur Sättigung der Lösung gefällt werden; auch lösen sie sich in sehr verdünnter Salzsäure und werden beim Stehen in dieser Lösung in einen syntoninartigen Körper umgewandelt, so dass der durch kohlensaures Alkali in jener salzsauren Lösung erzeugte Niederschlag in Chlornatriumlösung sich unlöslich zeigt. In sehr schwach alkalischen Flüssigkeiten sind sie leicht löslich und werden durch Kohlensäure aus dieser Lösung besonders bei grosser Verdünnung der Lösung gut abgeschieden, zuerst als feine kaum filtrirbare Trübung, die sich später in Flocken verwandelt. Die fibrinoplastische Substanz wird durch Kohlensäure leichter gefällt als die fibrinogene Substanz. Man stellt sie aus den oben angeführten Flüssigkeiten am Besten dar, indem man dieselben mit Wasser sehr stark verdünnt, dann längere Zeit Kohlensäure einleitet, einige Stunden bedeckt stehen lässt und den Niederschlag durch Abgiessen, Filtriren und Waschen mit Wasser trennt und reinigt. So wie die fibrinogene Substanz durch Kohlensäure schwerer aus ihren alkalischen Lösungen gefällt wird, löst sie sich auch schwerer in schwach alkalischen Flüssigkeiten auf.

Versetzt man ein Transsudat, welches fibrinogene Substanz enthält, tropfenweise mit Alkohol, so wird in der zuerst entstehenden bleibenden Trübung dieser Körper besonders reichlich gefällt, während die späteren Fällungen immer ärmer daran werden.

Kommen fibrinogene und fibrinoplastische Substanz in einer und derselben Flüssigkeit zusammen, so verbinden sie sich je nach dem höheren oder geringeren Gehalt der Flüssigkeit an beiden schneller oder langsamer zu Fibrin; die Flüssigkeit gerinnt entweder zur gallertigen Masse oder bei sehr geringem Gehalte unter Abscheidung von Flocken.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Haemoglobin (vergl. §. 151.) bei seiner natürlichen allmählichen Zersetzung im Blute sowie unter dem Einflusse von Kohlensäure diese Körper liefert, doch ist dies noch nicht sicher erwiesen.

Die Prüfung auf diese Substanzen und die Bildung des Fibrin stellt man am Besten in der Weise an, dass man den einen dieser Körper als flockigen Niederschlag in wenig Wasser zertheilt

erhält, den anderen durch Eintragen von Chlornatrium in seiner Lösung ausfällt, abfiltrirt und diesen Niederschlag mit jenem in Wasser zertheilten zusammenbringt. Der Chlornatriumgehalt des einen reicht hin um beide zu lösen, aber nicht um baldige Ausscheidung des in Chlornatriumlösung unlöslichen Fibrin zu verhindern.

Fibrin.

147. Fibrin bildet sich nach den Untersuchungen von Alex. Schmidt aus fibrinogener und fibrinoplastischer Substanz im Blutplasma, in Chylus, Lymphe u. s. w., wenn beide Körper zusammen kommen und die sie enthaltenden Flüssigkeiten entweder aus dem thierischen Körper entleert werden oder im Organismus längere Zeit stagniren. Die Bildung des Fibrin d. h. die Gerinnung dieser Flüssigkeiten tritt schneller bei höherer, langsamer bei niederer Temperatur, schneller bei grösserem, langsamer bei geringerem Gehalte der Flüssigkeiten an fibrinbildenden Substanzen. Die Bluttemperatur scheint für die schnelle Gerinnung besonders günstig zu sein, während bei 0° dieselbe möglichst verzögert wird. In den lebenden Gefässen gerinnt das Blut langsam, bei Berührung mit fremden todten Körpern schnell. Freie Kohlensäure verlangsamt die Gerinnung oder verhindert sie ganz; Schütteln oder Schlagen der Flüssigkeit, Durchleiten von Luft beschleunigt sie.

Das sich ausscheidende Fibrin lässt, wenn die Flüssigkeit in Ruhe blieb, dieselbe dann zur Gallert gestehen, die Gallerte zieht sich dann langsam su einem Kuchen von verjüngter Form des Gefässes zusammen, indem sie klare Flüssigkeit austreten lässt; durch Bewegung der Masse wird diese Contraction sehr befördert. Sowohl freie Säuren z. B. Essigsäure, Milchsäure, Phosphorsäure, als auch freie Alkalien und deren kohlensaure Salze hindern die Gerinnung des Fibrins, dagegen quellen die bereits ausgeschiedenen Gerinnungen in diesen sauren oder alkalischen Flüssigkeiten zunächst nur auf und lösen sich langsam, meist auch nur unvollständig.

Bringt man Fibrin in Lösungen von salpetersauren Salzen oder Chlornatrium, so quillt es auf zur schleimig gallertigen Masse und geht theilweise in Lösung über. Diese Salzlösungen auch einige schwefelsauren Salze verhindern die Gerinnung des frisch aus der Ader gelassenen Blutes. Denis empfiehlt, das Blut aus der Ader in ein Gefäss zu lassen, das zu $1/_7$ seines Inhalts mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron gefüllt ist. Man füllt das Gefäss mit dem flüssigen Blute unter gutem Umrühren völlig

an und lässt zur möglichsten Absetzung der Blutkörperchen stehen. Schüttet man dann das klare Plasma in die 10fache Menge Wasser, so erfolgt bald die Gerinnung der ganzen Flüssigkeit.

Wird ausgewaschenes Fibrin in neutralen Flüssigkeiten auf 72° erhitzt, so wird es weiss und undurchsichtig wie geronnenes Albumin, dabei schrumpft es sehr zusammen und wird weniger dehnbar. Besitzen die Flüssigkeiten, in denen Fibrin suspendirt ist, saure Reaction, so erfolgt diese Coagulation schon bei niedriger Temperatur.

Man stellt Fibrin aus dem Blute gewöhnlich durch Schlagen des frischen Blutes mit einem Holzstäbchen und Auswaschen des Gerinnsels mit Wasser bis zur Farblosigkeit dar. Im Mittel hat das Fibrin bei den Analysen die Zusammensetzung C52,6 H7,0 N17,4 O21,8 S1,2 pCt. gezeigt.

Coagulirte Albuminstoffe.

148. Die coagulirten Eiweissstoffe entstehen aus den Albuminen, dem Syntonin, Fibrin, Myosin u. s. w. durch Erhitzen ihrer neutralen Lösungen zum Sieden oder durch Einwirkung von Alkohol, nur die alkalischen Lösungen bilden keine coagulirten Albuminstoffe. Eieralbumin wird auch durch starke Salzsäure sowie durch Aether in einen coagulirten Albuminstoff umgewandelt. Die aus ihren Lösungen durch Neutralisiren ausgeschiedenen Albuminate sowie das Caseïn gehen beim Erhitzen in coagulirte Albuminstoffe über. Ueber das chemische Verhalten dieser coagulirten Eiweisskörper ist nur sehr wenig bekannt. Sie lösen sich nicht in Wasser, Alkohol und anderen indifferenten Flüssigkeiten, schwer in verdünnten Aetzalkalilaugen besonders schwer in Ammoniak. In Essigsäure quellen sie und lösen sich allmählich, in sehr verdünnter Salzsäure sind einige vielleicht alle (z. B. die aus Eieralbumin, Serumalbumin, Fibrin, Syntonin) so gut wie unlöslich. Durch Lösungen von Pepsin in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure (vergl. §. 156.) werden sie bei der Bluttemperatur zunächst in Syntonin und Peptone umgewandelt. In concentrirter Salzsäure werden sie gelöst unter Bildung von Syntonin und peptonähnlichen linksdrehenden Körpern, die beim Erhitzen ihrer neutralen Lösungen nicht gefällt werden. Bei der Behandlung mit Aetzalkali verwandeln sie sich in Alkalialbuminate. Ihre Lösungen in Essigsäure werden schon kalt durch concentrirte Salzlösungen gefällt, die Lösungen in Ammoniak geben beim Kochen unter Entweichen von Ammoniak Niederschläge.

Amyloïde Substanz.

149. Mit dem Namen amyloïde Substanz hat VIRCHOW einen Körper bezeichnet, der nur pathologisch in feinen concentrisch schaligen Körnchen häufig an dem serösen Ueberzuge der Hirntheile und Nervenanfänge oder als glasglänzende Infiltration in den verschiedensten Organen Leber, Milz, Nieren u. s. w. Ablagerungen bildet, sich oft dabei als Infiltration der Blutgefässwandungen zeigt und meist einen wesentlichen Theil der kleinen Prostatasteinchen ausmacht. Dieser Körper bisher nur mangelhaft aus den ihn umgebenden Gewebstheilen isolirt, besitzt nach C. SCHMIDT,*) FRIEDREICH und KEKULÉ**) die Zusammensetzung C53,6 H7,0 N15,0 O und S 24,4 pCt., stimmt also in derselben mit den Albuminstoffen überein und unterscheidet sich von den coagulirten Albuminstoffen, die im vorigen Paragraphen beschrieben wurden, nur dadurch, dass er von Jod röthlich, durch Schwefelsäure und Jod violett gefärbt wird. Wenn man früher annahm, dass dieser Körper Aehnlichkeit mit dem Amylum habe, so wird dies nicht allein dadurch unwahrscheinlich, dass er weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure noch durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Eintragen dieser Lösung in Wasser Zucker lieferte, sondern es giebt auf die procentische Zusammensetzung sowie das Verhalten gegen Aetzalkalien und Säuren die Beweise, dass er den Albuminstoffen zuzuzählen ist. Concentrirte Salzsäure löst die amyloïde Substanz auf, die Lösung mit Wasser verdünnt giebt einen Niederschlag, der ganz das Verhalten des salzsauren Syntonin zeigt. Durch Lösen in Alkalilauge erhält man aus der amyloïden Substanz ein Albuminat mit allen oben §. 141. angegebenen Eigenschaften.

Zur Darstellung der amyloïden Substanz benutzt man sehr stark infiltrirte Drüsen besonders Leber, extrahirt dieselben nach guter Zerkleinerung und Entfernung von Gefässen und Gallengängen mit kaltem Wasser, kocht dann einige Zeit mit Wasser, um das Bindegewebe zu entfernen, kocht den Rückstand dann mit Alkohol und Aether zur Auflösung von Fetten und Cholesterin und trocknet die rückständige Masse, welche elastische Fasern und Zellenmembranen noch neben amyloïder Substanz enthält.

Als Kennzeichen der amyloïden Substanz dient ausser ihrer Unlöslichkeit in Wasser, Aether, Alkohol und verdünnten Säuren

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 110. S. 250.

**) VIRCHOW Arch. Bd. 16. S. 50.

die Jodreaction, die bei grösseren Infiltrationen auch mit unbewaffnetem Auge erkannt wird, und die Veränderung der Färbung durch Jod nach Zusatz starker Schwefelsäure. Nach FRIEDREICH's Untersuchungen entsteht diese Substanz aus Fibrinablagerungen.

Protsäure hat LIMPRICHT*) einen amorphen Körper von der Zusammensetzung der Albuminstoffe genannt, den er im Wasserextracte des Fleisches vom Plötzen (Leuciscus rutilus) fand, als er zum abgedampfen von phosphorsauren Salzen und von auskrystallisirtem Kreatin befreiten syrupösen Extracte eine geringe Menge Schwefelsäure hinzufügte. Die flockig ausfallende Protsäure war schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkalien. Das Barytsalz enthielt 6,5 pCt. Barium. Die essigsaure Lösung wurde durch Ferrocyankalium nicht gefällt. Weder im Fleische anderer Fische noch in dem warmblütiger Thiere wurde dieser Körper aufgefunden.

Mit den Namen Ichthin, Ichthidin, Ichthulin, Emydin haben FREMY und VALENCIENNES*) albuminähnliche zum Theil krystallisirt vorkommende Stoffe der Fische und Schildkröteneier bezeichnet, die aber in der Zusammensetzung von den andere Albuminstoffen zum Theil weit abweichen und durch Reactionen noch nicht hinreichend characterisirt sind.

Spermatin ist ein Bestandtheil des menschlichen Samens genannt, der in allen bis jetzt untersuchten Eigenschaften mit dem Caseïn und Albuminaten übereinstimmt.

Peptone.

150. Durch den sauren Magensaft werden alle Albuminstoffe mit Ausnahme der beiden Albumine in Körper umgewandelt, die Peptone genannt sind und deren Eigenschaften weit von denen der übrigen Albuminstoffe abweichen. Die Peptone finden sich nur im Magen- und Dünndarm-Inhalte, schon im Chylus sind sie nicht mehr nachweisbar, man kennt aber bis jetzt kein Mittel, sie künstlich in andere Albuminstoffe zu verwandeln. Sie sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether, werden aber aus der wässrigen Lösung durch Alkohol schwer gefällt und bleiben bei dieser Fällung unverändert, auch das Kochen ihrer Lösung verändert sie nicht; die linksseitige Circumpolarisation, welche allen Peptonen eigen ist, bleibt nach dem Kochen unverändert dieselbe. Die Peptone werden weder durch Säuren noch durch Alkalien gefällt, auch nicht bei Gegenwart von viel Alkalisalz; ebensowenig giebt Essigsäure und Ferrocyankalium einen Niederschlag; dagegen treten Fällungen ein, wenn die Lö-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127. S. 188.

**) Compt. rend. T. 38. p. 469 und 525.

sung der Peptone mit Quecksilberchlorid oder Bleiessig und Ammoniak versetzt werden.

Den Peptonen sehr ähnliche Körper bilden sich bei der Behandlung von Albuminstoffen mit viel concentrirter Salzsäure.

Der von Meissner*) als Metapepton bezeichnete Körper gehört jedenfalls nicht den eigentlichen Peptonen zu; im Uebrigen sind seine Eigenschaften zu wenig ermittelt, als dass es möglich wäre, ihn hier zu schildern. Es ist unzweifelhaft, dass es mehre verschiedene Peptone giebt, aber die bis jetzt bekannten Eigenschaften sind zur scharfen Unterscheidung derselben noch nicht genügend.

Das von Scherer beschriebene Metalbumin wird geschildert**) als gefunden in einer durch Paracentese entleerten schleimig zähen hydropischen Flüssigkeit. In der verdünnten Flüssigkeit bewirkte weder Essigsäure noch Salzsäure Niederschläge; beim Sieden derselben trat Trübung ein, nach dem Sieden zugefügte Essigsäure bewirkte keine flockige Fällung. Ebensowenig wurde durch Essigsäure und Ferrocyankalium ein Niederschlag erhalten. Die durch Alkohol bewirkte Fällung war in Wasser wieder löslich.

Haemoglobin.

C54,2 H7,2 Fe0,42 N16,0 O21,5 S0,7 pCt.

151. Das Haemoglobin***) auch Haematoglobulin oder Haematokrystallin genannt findet sich in den rothen Blutkörperchen der Wirbelthiere, deren Hauptmasse bildend; gelöst findet es sich im Blute einiger Avertebraten z. B. des Regenwurms.

Haemoglobin kann aus dem Blute eines jeden Wirbelthieres im amorphen Zustande gewonnen werden, krystallisirt erhält man es aus Hunde- oder Katzenblut, dem Blute des Meerschweinchen, Eichhorn, Hamster, Ratte, Maus, Maulwurf, Gans, Taube und vieler Fische, doch ist noch nicht erwiesen, ob die rothen Krystalle, welche man aus dem Blute dieser verschiedenen Thiere erhält, wirklich denselben Körper enthalten, ob nicht insbesondere der Gehalt an Krystallwasser verschieden ist und daher die beobachtete Verschiedenheit der Krystallformen herrühren, doch beruht wahrscheinlich die Verschiedenheit nicht auf dem Gehalte an Krystallwasser.

Aus Hundeblut stellt man Haemoglobin krystallisirt dar durch Vermischen von defibrinirtem Blut mit etwa der gleichen Menge Wasser, Zusatz von 1 Volumen Alkohol zu je 4 Volumen jenes verdünnten Blutes und Stehenlassen bei oder unter 0°. Nach 24 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, ausgepresst,

*) Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 7. 8. 10. 12. 14.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 82. S. 135.

***) Virchow Arch. Bd. 23. S. 446; 29. S. 233. u. 29. S. 597. Med. Centralbl. 1864. No. 52. u. 53.

in möglichst wenig Wasser von 25° bis 30° gelöst, diese Lösung wieder mit $^1/_4$ ihres Volumens Alkohol bei 0° oder besser unter 0° gemischt stehengelassen. Man wiederholt das Umkrystallisiren mehrmals.

Aus Meerschweinchen- oder Rattenblut erhält man die Krystalle meist schon durch Zusatz von Wasser zum defibrinirten Blute, man kann sie in Wasser von 30° lösen und durch Erkaltenlassen oder Abdampfen mit der Luftpumpe über Schwefelsäure wieder erhalten und zwar stets wieder in der ursprünglichen Form, Am Besten erhält man sie nach derselben Methode wie die Hundeblutkrystalle.

Diese Krystalle aus Meerschweinchenblut stellen Tetraëder dar, an denen bei völliger Ausbildung 2 gegenüberliegende gleichwerthige Kanten durch Flächen ersetzt sind, sie sind doppeltbrechend und gehören nach Lage der optischen Axe dem tetragonale Systeme an. Die Krystalle des Eichhörnchenblutes erscheinen als 6seitige Tafeln, die der Gans als rhombische 4seitige oder 6seitige grosse Tafeln, die der Hunde und Katzen als 4seitige oft lange Prismen. Obwohl meist nur mikroskopisch erreichen diese Krystalle doch zuweilen die Grösse von mehreren Linien lang und entsprechend breit. Sie sind pleochromatisch in einer Richtung bläulich roth, in der dazu etwa senkrechten Richtung scharlachroth; sie enthalten viel (der Procentgehalt ist noch nicht ermittelt) Krystallwasser, welches sie im luftleeren Raume bis 0° über Schwefelsäure verlieren, indem sie sich dabei in eine hellziegelrothe Masse verwandeln. Die bei Zutritt der Luft gebildeten Krystalle enthalten auch Sauerstoff lose gebunden, den sie im Vacuum beim Erwärmen verlieren, und zwar enthalten sie ihn um so reichlicher, je feuchter sie sind; beim Verwittern über Schwefelsäure geht auch ein Theil dieses Sauerstoffs fort. In Wasser lösen sich die Krystalle nur schwer, die bei 5° gesättigte Lösung enthält 2 pCt. Haemoglobin, mit der Temperatur wird aber die Löslichkeit bedeutend gesteigert; in schwach alkalischen Flüssigkeiten auch im Blutserum sind die Krystalle viel löslicher.

Diese Lösungen besitzen eine sehr schön blutrothe Farbe und absorbiren am Wenigsten das Licht vom Anfang des Spectrum bei Roth bis zu $^3/_4$ des Spectralabschnittes zwischen den Linien C und D des Sonnenspectrum; das letzte an der Linie D anliegende Viertel dieses Raumes zwischen C und D wird schon viel stärker absorbirt. Treibt man jedoch aus der Lösung durch Kohlensäure oder Wasserstoff den Sauerstoff aus, so absorbirt die Lösung das

Licht von a bis B am Wenigsten, alles übrige Licht wird viel kräftiger absorbirt als durch sauerstoffhaltige Haemoglobinlösung und selbst das Licht zwischen a und B wird von nicht sauerstoffhaltiger Lösung stärker absorbirt als von derselben aber sauerstoffhaltigen. Auf diesen optischen Verhältnissen beruht ohne Zweifel die Aenderung der Farbe und Durchsichtigkeit des Blutes und der Blutlösung, wenn sie aus dem venösen Zustande in den sauerstoffhaltigen übergehen und umgekehrt. Das frisch aus der Vene entnommene Blut von Thieren zeigt deutlich starke Absorption des Lichtes von B bis über C hinaus im Spectrum, welche sogleich verschwindet, wenn man das Blut mit Luft schüttelt.

Verdünnt man eine concentrirte Haemoglobinlösung mit Wasser, so zeigt dieselbe immer in gleicher Dicke der Schicht untersucht (vergl. §. 16.) schnelle Aufhellung bis zur FRAUENHOFER-schen Linie D, bald tritt dann auch Licht zwischen E und F in Grün auf, beim weiteren Verdünnen breitet sich das Spectrum über F hin aus, während zugleich etwa in der Mitte zwischen D und E ein heller grüngelber Streifen erscheint; beim fortgesetzten Verdünnen erscheint allmählich das ganze Spectrum bis zum Violett und nur die in der Farbendrucktafel I. im Anhange Fig. 5. dargestellte Absorptionsstreifen bleiben noch beim Verdünnen bis zum Gehalte von 1 grm. Haemoglobin in 10000 Ccm. Flüssigkeit deutlich sichtbar, wenn man diese Lösung in der Dicke von 1 Ccm. Flüssigkeitsschicht im Spectralapparate mit Sonnenlicht untersucht. Die in der Fig. 5. der Farbendrucktafel gegebene Darstellung entspricht dem Gehalte von 1 grm. Haemoglobin in 1 Liter Lösung bei 1 Ccm. Dicke der Schicht. Der näher bei D liegende Streifen ist dunkler und schärfer begrenzt als der andere und verschwindet schliesslich beim fortgesetzten Verdünnen ein Wenig später als der andere. Es ist aber auf das Erscheinen dieser Streifen nicht ohne Einfluss, ob das Haemoglobin mit Sauerstoff verbunden ist oder nicht. Lässt man nämlich eine passend verdünnte Blutlösung verschlossen einige Zeit stehen oder 2. erwärmt man eine solche Lösung auf dem Wasserbade über 50° oder 3. fügt man zu einer Blutlösung oder reinen Haemoglobinlösung einige Tropfen Schwefelammonium oder einer ammoniakalischen Lösung von weinsaurem Zinnoxydul, so verschwindet allmählich die arterielle Färbung der Lösung und bei der Untersuchung im Spectrum zeigt sich an der Stelle zwischen jenen beiden Streifen ein breiterer, schlecht begrenzter Absorptionsstreif etwa in der Mitte des Raumes zwischen den Spectrallinien D und E, zugleich zeigt

sich das Blau weniger absorbirt als im sauerstoffhaltigen Blute. Diese Eigenschaft zeigt das venöse Blut der Thiere nicht deutlich, wenn es frisch den gesunden Thieren entnommen ist, dagegen zeigt sich diese Veränderung im Blute asphyctisch gestorbener Thiere. Schüttelt man eine Haemoglobinlösung oder Blutlösung, der durch die angegebenen Oxydationen anderer Stoffe der Sauerstoff entzogen war, mit atmosphärischer Luft, so treten sofort jene beiden Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Haemoglobin (Oxyhaemoglobin) wieder hervor; da durch Stickoxyd dieser Sauerstoff dem Oxyhaemoglobin nicht entzogen wird, muss er in diesem Körper an das Haemoglobin chemisch gebunden sein.

152. Ist das Haemoglobin unter 0° völlig getrocknet, so lässt es sich unzersetzt aufbewahren, auch mehrere Stunden ohne Zerlegung auf 100° erhitzen; die geringste Menge Wasser dagegen lässt es schon bei gewöhnlicher Temperatur viel schneller beim Erhitzen zerfallen. In verdünnter Lösung ist es haltbarer als in concentrirter, je höher die Temperatur desto schneller die Zerlegung. Verdünnte Lösungen von Haemoglobin können auf kurze Zeit auf 70 bis 80° erhitzt werden ohne bemerkbare Zerlegung erhitzt man jedoch einige Minuten auf diese Temperatur so wird das Haemoglobin vollständig in Haematin und einen coagulirten Albuminstoff gespalten unter bedeutender Farbenänderung und Gerinnung. Die gleiche Veränderung tritt ein, wenn man Haemoglobinlösung mit Alkohol versetzt. Das Haemoglobin wird zunächst hellroth gefällt und ist dann noch löslich in Wasser, allmählich geht die Farbe (schneller beim Erhitzen) des Niederschlags in Braun über und damit ist das Haemoglobin in einen Albuminstoff und Haematin gespalten. In sehr wässrigen Spiritus ist dagegen das Haemoglobin etwas löslich und bei niederer Temperatur auch in dieser Lösung ziemlich beständig. Durch pulverisirtes kohlensaures Kali wird es aus seiner wässrigen Lösung gefällt und zwar ohne Veränderung. Im Uebrigen sind keine Substanzen bekannt, welche Haemoglobin niederschlügen, ohne es zugleich zu zerstören. Weder durch Bleiessig noch durch salpetersaures Silber wird es als solches gefällt; Alkalien und besonders schnell Säuren bewirken Spaltung ohne vorherige Fällung.

So wie das Haemoglobin beim Erhitzen allmählich zerspalten wird, geschieht die Zerlegung dieses Körpers auch bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien oder Säuren nur allmählich; sie tritt um so schneller ein, 1. je concentrirter die Säure oder das

Alkali ist 2. je mehr davon zugesetzt wird, 3. je concentrirter die Haemoglobinlösung und 4. je höher die Temperatur ist. Dabei bildet sich nur dann ein Niederschlag, wenn der entstehende Albuminstoff in der Flüssigkeit unlöslich ist; so tritt diese Zerlegung ohne Niederschlag ein, bei Einwirkung von Essigsäure, Weinsäure, Kalilauge u. s. w. dagegen entsteht ein Niederschlag, wenn die Zerspaltung durch Schwefelsäure, Salpetersäure bewirkt ist. Löst man Haemoglobin unter Zusatz einer Spur Chlornatrium in starker Essigsäure und erwärmt oder lässt einige Tage stehen, so fällt allein salzsaures Haematin (Haemin vergl. §. 128.) in meist mikroskopischen Krystallen aus. Durch Aetzammoniak wird das Haemoglobin nur sehr langsam in Haematin und einen Albuminkörper gespalten, durch kohlensaure Alkalien in geringer Menge zugesetzt wird das Haemoglobin in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht zersetzt, im Gegentheil das Haemoglobin in schwach alkalischer Lösung am haltbarsten, beständiger als in der neutralen Lösung. Schon die schwächsten Säuren zeigen dagegen baldige Einwirkung; säuert man z. B. eine wässrige Haemoglobinlösung mit Kohlensäure an, so zersetzt sich das Haemoglobin viel schneller als beim Stehen in neutraler Lösung. Schwefelwasserstoff wirkt auf das Haemoglobin, sobald dieses keinen Sauerstoff enthält, nicht bemerkbar ein, enthält es aber gebundenen Sauerstoff (Oxyhaemoglobin) oder werden atmosphärische Luft und Sauerstoff gleichzeitig in die Lösung eingeleitet, so zerlegt sich das Haemoglobin unter Abscheidung von Schwefel und eines Albuminstoffs in eine grüne noch nicht hinreichend untersuchte Substanz. Aehnlich wirkt Arsenwasserstoff. Kohlenoxyd in eine Lösung des Oxyhaemoglobin geleitet treibt den Sauerstoff aus und bildet ebenso wie aus dem sauerstofffreien Haemoglobin Kohlenoxydhaemoglobin, dessen Lösung 2 fast genau mit dem Oxyhaemoglobin übereinstimmende Streifen im Spectrum zeigt und welches in sehr ähnlicher Weise krystallisirt wie das Oxyhaemoglobin.

Methämoglobin.

153. Das Methämoglobin*) findet sich in alten Blutextravasaten besonders auch in braunen Flüssigkeiten aus Ovarial- und Strumacysten, Hydrocele u. s. w., in denen meist noch nachweisbare Blutextravasate sich befinden. Es bildet sich ausserhalb des

*) Die von mir Methämoglobin genannte Substanz kann ein Gemenge von Haematin und einem leicht löslichen Albuminstoff sein.

Organismus beim Stehen von Haemoglobinlösungen, besonders concentrirter bei gewöhnlicher oder noch schneller bei Bluttemperatur und nach Einleiten von Kohlensäure. Wird Haemoglobin an der Luft getrocknet, so geht es in kurzer Zeit fast ganz in Methämoglobin über, doch bleibt ein Theil des Haemoglobins noch lange durch den Spectralapparat nachweisbar, besonders wenn man durch Alkohol des Methämoglobin ausfällt und die schwach spirituöse Flüssigkeit untersucht. Filtrirt man Haemoglobinlösung, so geht das in den Rand des Filters hinauf gesogene Haemoglobin in Methämoglobin über; ebenso wirkt Ozon. Die feuchten Haemoglobinkrystalle geben nach einigen Stunden Liegen an der Luft über 0⁰ im Spectrum Methämoglobingehalt zu erkennen. Die theilweise zersetzten Krystalle haben schmutzigere dunklere Farbe und lösen sich leicht in Wasser.

Die Lösung des Methämoglobins reagirt sehr deutlich sauer, wird durch Alkohol leicht gefällt und ist nach dieser Fällung nicht wieder in Wasser löslich, dabei nimmt der Alkohol saure Reaction an, die beim Abdampfen der alkoholischen Flüssigkeit sehr stark wird. Diese saure Reaction rührt von flüchtigen organischen Säuren her, die sich wie es scheint bei der obigen Umwandlung des Haemoglobin bilden, diese Säuren scheinen Buttersäure und Ameisensäure zu sein. Man könnte nun glauben, das Methämoglobin sei ein Gemenge von Haematin und einer Verbindung eines Albuminstoffs mit diesen organischen Säuren, dem steht jedoch entgegen, dass die wässrige Lösung von Haemoglobin beim vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron nicht gefällt wird. Andererseits beobachtet man dass trockne Stücke Methämoglobin in Wasser gelegt sich unter Hinterlassung einer geringen Menge von einem in sehr verdünnter Salzsäure unlöslichen Albuminstoffe auflösen.

Das optische Verhalten der Methämoglobinlösung stimmt mit dem des Haematin in sauren, alkoholischen oder ätherischen Lösungen überein. Auf der beigegebenen Farbendrucktafel Fig. 6. ist der Absorptionsstreif dargestellt, durch welchen das Methämoglobin oder Haematin in saurer Lösung sich kennzeichnen. Fügt man zur Lösung eines dieser beiden Körper Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, so verschwindet der Streif und es treten die Erscheinungen ein, die bei der Besprechung des Haematin §. 127. specieller geschildert sind. Da das Haematin an sich in Wasser oder in sehr verdünnten Säuren nicht löslich ist, so ist es im Methämoglobin wie es scheint mit einem den Albuminstoffen nahe

stehenden Körper verbunden, aber optisch bereits mit dem freien Haematin übereinstimmend.

Durch salpetersaures Silber, Quecksilberchlorid oder durch Bleiessig wird Methämoglobin gefällt, der letztere Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löslich. Durch Eisessig und Chlornatrium wird Methämoglobin sowie Haemoglobin in Haemin u. s. w. zerlegt, vergl. §. 128.

Eine unlösliche Modification von Haemoglobin findet sich zuweilen in alten Strumacysten, in welche Blut sich ergossen hatte. Dieselbe tritt in Form eines ziegelrothen Niederschlags, der aus Blutkörperchen ähnlichen, runden, stark lichtbrechenden Körnchen besteht, auf, ist in Wasser oder Alkohol unlöslich und unveränderlich, wird aber durch Säuren sowie durch Alkalien in Haematin und einen Albuminstoff zerlegt. Dieser Körper enthält ebensoviel Eisen als das Haemoglobin und giebt beim Veraschen ausser dem Eisenoxyd noch etwas kohlensauren Kalk.

Kohlenoxydhaemoglobin krystallisirt aus einer warm bereiteten concentrirten Haemoglobinlösung nach Behandeln mit Kohlenoxydgas, Zusatz von $^1/_4$ Vol. Alkohol und Stehenlassen bei 0^0 in schönen bläulichrothen, oft über 1 Linie langen 4seitigen Prismen aus, die in kaltem Wasser sich schwer lösen, beim Erhitzen im Vacuum nur schwer etwas Kohlenoxyd hergeben. Die Lösungen zeigen im Ganzen dieselben Eigenschaften als die des Oxyhaemoglobin, insbesondere zeigen sie fast genau die in der Farbendrucktafel Fig. 5. dargestellten Absorptionsstreifen bei passender Verdünnung im Spectrum.

Nachweis des Haemoglobin und des Methämoglobin.

154. Die Nichtfällbarkeit des Haemoglobin durch Bleiessig auch die Nichtfällbarkeit durch dieses Reagens und Ammoniak machen es nicht schwierig, das Haemoglobin von anderen Farbstoffen zu trennen, doch darf man den Bleiessig nur so lange zur Flüssigkeit, in der man eine derartige Trennung ausführen will, hinzufügen, als noch weiterer Niederschlag bewirkt wird, da einerseits durch einen Ueberschuss des Bleisalzes Methämoglobin und andere gefällte Stoffe wieder gelöst werden und ausserdem das Haemoglobin selbst durch die Gegenwart des Bleiessigs in seiner spontanen Zerlegung beschleunigt wird. Alle Reactionen, in denen es sich um Haemoglobinnachweis handelt, müssen bei niedriger Temperatur am Besten bei 0^0 und möglichst schnell vorgenommen werden. Sind mit Bleiessig und Ammoniak die übrigen Farbstoffe entfernt, so ergiebt die Untersuchung mit dem Spectralapparate die An- oder Abwesenheit des Haemoglobin (vergl. §. 16.). Die in der Farbendrucktafel Fig. 5. dargestellten 2 Absorptionsstreifen bieten das sicherste Mittel zur Erkennung dieses leicht zersetzlichen Körpers. Zur Bestätigung dient dann noch die Dunkelfär-

bung der Flüssigkeit bei längerem Einleiten von Kohlensäure, Wiederhellfärbung beim Schütteln mit atmosphärischer Luft, Grünfärbung der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff und Sauerstoff, der Eisengehalt des durch Kochen abgeschiedenen Coagulum, die Bildung der Haeminkrystalle, wenn man eine Portion im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet und den Rückstand auf einem Uhrglase mit einem Körnchen Kochsalz und einigen Tropfen Eisessig zum Kochen erhitzt und die Essigsäure dann auf dem Wasserbade verdunsten lässt. Man untersucht dann den Rückstand, der nicht mehr nach Essigsäure riechen darf, mit dem Mikroskope bei etwa 300facher Vergrösserung.

Methämoglobin lässt sich öfters mit dem Spectralapparate ohne Weiteres in den Flüssigkeiten nach den §. 16. beschriebenen Verfahren nachweisen. Ist der Streif zwischen C und D (vergl. §. 153.) nicht hinreichend deutlich, so fällt man die Flüssigkeit mit Bleiessig so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt den Niederschlag ab, zertheilt denselben in wenig Wasser, zerlegt durch allmählich zugesetzte kleine Portionen kohlensaures Natron bis zur völligen Lösung des Farbstoffs, filtrirt das kohlensaure Blei ab, und untersucht die Lösung mit dem Spectralapparate. Ausser diesem Spectralverhalten dient dann der Eisengehalt des beim Kochen der schwach angesäuerten Lösung sich abscheidenden Coagulum und die Bildung von Haeminkrystallen aus der mit der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampften Lösung nach der oben beschriebenen Methode zur Bestätigung.

Schleimstoffe.

Mucin C 52,2, H 7,0 N 12,6 O 28,2 pCt.

155. Mucin, gewöhnlich im Speciellen Schleimstoff genannt, findet sich gelöst in verschiedenen Secreten, besonders in der Galle und Synovia, auch der normale Harn enthält Spuren davon; auf den Schleimhäuten der Luftwege und des Darmcanals ist es im mehr oder weniger zähen Schleime enthalten, welcher von dem Epithelialüberzuge zum Theil in den Drüsenbälgen abgeschieden wird. In vielen Ovarialcysten befinden sich mucinhaltige Flüssigkeiten, auch die Ranulaflüssigkeit enthält einen derartigen Stoff gelöst (der aber Stärke in Zucker verwandelt). In der WHARTON-schen Sulze soll Mucin enthalten sein.

Man stellt Mucin aus filtrirter Ochsengalle dar durch Fällung derselben mit Alkohol, Auswaschen des Niederschlags mit verdünntem Weingeist, Lösen des Rückstandes in Wasser und Fällung durch Essigsäure. Das auf diese Weise dargestellte Mucin enthält noch etwas Gallenfarbstoff; aus anderen Flüssigkeiten erhält man es wohl frei hiervon, dabei aber doch noch unreiner, besonders enthält es dann Detritus von Epithelzellen. Nur aus Speicheldrüsen erhält man nach STÄDELER*) das Mucin rein, wenn man dieselben gut zerkleinert, mit Wasser das Blut u. s. w abspült, mit viel Wasser den Rückstand anrührt und filtrirt. Das Filtrat mit Essigsäure allmählich versetzt wird immer zäher und giebt beim weiteren Zusatz der Säure einen faserig flockigen Niederschlag der durch Alkohol und Aether von Fett befreit wird.

Das Mucin quillt in Wasser auf zu einer vielleicht nicht vollkommnen jedoch bei genügender Verdünnung filtrirbaren Lösung, welche mit überschüssigem Alkohol gemischt, das Mucin in Flocken sich ausscheiden lässt. Die Lösungen werden ferner gefällt durch Essigsäure der entstehende Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Ausserdem geben Zusatz von Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure Niederschläge, die durch Ueberschuss dieser Mineralsäuren wieder gelöst werden. Weder durch Quecksilberchlorid noch durch Bleizuckerlösung wird das Mucin gefällt, ebensowenig durch Ferrocyankalium in der salzsauren Lösung; auch durch das Kochen werden Mucinlösungen nicht coagulirt. Trocknet man aber das feuchte Mucin völlig aus, so quillt es dann im Wasser nur zur trüben Masse wieder auf.

Pyin hat man einen Körper genannt, der oft im Eiter vorkommen soll und wie das Mucin durch Essigsäure, auch durch wenig Salpetersäure oder Salzsäure gefällt und durch überschüssige Mineralsäuren wieder gelöst wird, während der Niederschlag in Essigsäure nicht löslich ist. Die mit Salzsäure bereitete Lösung des Pyin soll durch Ferrocyankalium nicht gefällt werden. Von Mucin unterscheidet es sich allein durch seine Fällbarkeit auf Zusatz von Quecksilberchlorid oder Bleizuckerlösung. Dieser Körper ist noch nicht hinreichend untersucht, so dass man ihn nicht weiter characterisiren kann; ein normaler Eiter enthält keinen Körper, der mit dem Pyin oder Mucin Aehnlichkeit hätte; der durch Essigsäure im Eiterserum bewirkte Niederschlag löst sich in Chlornatriumlösung oder in überschüssiger Essigsäure und besteht aus einem Albuminstoffe.

Pepsin.

156. Pepsin ist ein noch nicht völlig isolirter mucinähnlicher Körper genannt, der im Magensafte die Verwandlung der Albu-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 14.

minstoffe in Peptone bewirkt. Das Pepsin wird durch essigsaures Bleioxyd, auch durch Alkohol gefällt und nach BRÜCKE's Entdekkung wird es aus der Lösung niedergerissen, wenn sehr feinkörnige Niederschläge in demselben erzeugt werden. BRÜCKE bediente sich dieser Eigenschaft, um es aus seinen Lösungen zu fällen und verfuhr zur Darstellung des Pepsin nach folgender seitdem auch zur Isolirung anderer Schleimstoffe mit Erfolg angewendeten Methode*): Die Schleimhaut des Schweinsmagen abpräparirt wird zerschnitten, mit Wasser gewaschen und mit verdünnter gewöhnlicher Phosphorsäure bei 38⁰ so lange digerirt, bis die ersten Stücke der Schleimhaut anfangen zu zerfallen, dann wird die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand ausgewaschen und dann wieder mit verdünnter Phosphorsäure bei 38⁰ bis zum beinahe vollständigen Zerfall der Stücke digerirt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kalkwasser genau neutralisirt, der Niederschlag durch einen Spitzbeutel von der Flüssigkeit getrennt, ausgepresst und mit Wasser mehrmals gewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung in einem Pulverglase durch einen Trichter, der bis auf den Boden reicht, mit einer concentrirten Lösung von Cholesterin in einer Mischung von 4 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether allmählich in kleinen Portionen versetzt, der Trichter herausgezogen und die Flüssigkeit mit dem Cholesterinschlamm anhaltend geschüttelt, dann filtrirt und nun zunächst mit Wasser, welches durch Essigsäure schwach angesäuert ist, darauf mit reinem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Trübung mit Silberlösung mehr giebt. Der Cholesterinbrei wird mit wasserhaltigem Aether behandelt, der Aether abgegossen, die wässrige Flüssigkeit noch mit Aether gewaschen und dann zum Verdunsten des Aethers offen stehen gelassen. Die auf diesem Wege erhaltene Flüssigkeit von einigen Flocken durch Filtriren getrennt, verdaut mit etwas sehr verdünnter Salzsäure versetzt Albuminstoffe sehr kräftig, wird durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Silberoxyd, Gerbsäure, Jod nicht gefällt, mit Salpetersäure gekocht und dann mit Ammoniak übersättigt nicht gelb gefärbt. Durch Bleiessig dagegen tritt in jener Lösung Fällung ein.

So wie durch phosphorsauren Kalk oder Cholesterin, wird das Pepsin auch durch Thierkohle und Schwefelmilch aus seinen Lösungen niedergerissen.

*) Sitzungsber. der Wien. Acad. Bd. 43. S. 602.

Um im Harne Pepsin nachzuweisen, verfuhr Brücke in der Weise, dass er zu ein Paar Liter desselben verdünnte Phosphorsäure setzte, dann mit Kalkwasser neutralisirte, filtrirte, den Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure löste, in die Lösung eine Flocke gut ausgewaschenen Blutfibrins einbrachte, verdünnte, bis das Fibrin gut quoll, und nun ein Paar Tage bei 38^0 digerirte. Zum Nachweis des Pepsin in den Muskeln stellte er aus dem kalten Wasserextracte der zerhackten Muskeln in derselben Weise Pepsinlösung dar, wie es oben zur Darstellung derselben aus Magenschleimhaut beschrieben ist.

Zuckerbildende Fermente in Speichel- und Pancreasflüssigkeit.

157. Die zuckerbildenden Fermente des Speichels und des Pancreassecretes u. s. w., deren Einwirkung auf Stärke schon längst bekannt waren, sind von Danilewsky*) und Cohnheim**) auf ähnlichem Wege durch Fällung mit phosphorsaurem Kalk aus jenen Secreten abgeschieden, wie sie Brücke zur Darstellung der reinen Pepsinlösung (vergl. vorigen Paragraphen) zuerst benutzte.

Diese Fermente (vielleicht ist es überall derselbe Körper) sind hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften nicht weiter bekannt, als dass man weiss, dass sie durch Zusatz von verdünnter Phosphorsäure und nachheriger Neutralisation mit Kalkwasser aus diesen Secreten abgeschieden werden können, dass auch ätherische Cholesterinlösung beim Zumischen und nachherigen Verdunsten dieselben mit niederreisst, dass man sie aus dem Niederschlage mit Wasser auslaugen und durch absoluten Alkohol wieder fällen kann; verdünnter Alkohol löst sie wieder auf. Man kann sie trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zerstörung, bei 100^0 werden sie zersetzt, wenigstens geht die Wirksamkeit für Amylum verloren. Mit Salpetersäure gekocht, dann mit Ammoniak übersättigt bleibt ihre Lösung farblos. Cohnheim hat einen zuckerbildenden Stoff auch aus dem Harne, der Leber u. s. w. dargestellt. Die Ranulaflüssigkeit enthält zuweilen einen zuckerbildenden Körper in sehr grosser Menge***).

*) Virchow Arch. Bd. 25, S. 279.
**) Virchow Arch. Bd. 28, S. 241.
***) Beobachtung des Verf.

Hornstoffe.

Elastin C55,5 H7,4 N16,7 O20,5 pCt.

158. Das Elastin, dargestellt durch Kochen des Nackenbandes vom Rinde mit Alkohol, Aether, Wasser, concentrirter Essigsäure, verdünnter Natronlauge, Waschen mit Wasser, verdünnter Salzsäure, dann wieder mit Wasser, wird als die Substanz betrachtet, welche das im Bindegewebe so verbreitete, in einigen Ligamenten massig auftretende, elastische Gewebe bildet.

Das Elastin behält bei der beschriebenen Behandlung im Ganzen seine natürliche Form bei, besitzt gelbe Farbe, ist feucht dehnbar, nach dem Trocknen aber spröde. Es ist vollkommen unlöslich in kaltem oder kochendem Wasser, ebenso in Ammoniak, Essigsäure, Alkohol. In concentrirter Alkalilauge wird es unter Zersetzung aufgelöst, die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, nur mit Gerbsäure giebt die neutralisirte Lösung einen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt es sich unter Bildung von Leucin.

Keratin.

C50,3—52,5 H6,4—7,0 N16,2—17,7 O20,7—25,0 S0,7—5,0 pCt.

159. Aus Haaren, Nägeln, Horn, Federn, Epidermis und Epithelien erhält man durch Auskochen mit Aether, Alkohol, Wasser und verdünnten Säuren gereinigt Körper als Rückstände, welche die Form dieser Gewebe bedingen und die man, obwohl ihre Analysen nicht völlige Uebereinstimmung in der Zusammensetzung ergeben haben, unter diesem gemeinsamen Namen Keratin zusammenfasst. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Gewebstheile auch nach der angegebenen Reinigung noch aus einem Gemenge mehrerer Stoffe bestehen, deren Trennung noch nicht gelungen ist. Diese Körper quellen wenig in Wasser auf, sind aber trocken sehr hygroskopisch. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser bei 150^0 zerlegen sie sich theilweise, indem sich eine milchige Flüssigkeit bildet und Schwefelwasserstoff entweicht. Verdampft man die Lösung zur Trockne, so bleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand. In Essigsäure quellen diese Stoffe mehr auf als in Wasser, ohne dabei ihre Structur wesentlich zu ändern, in concentrirter Essigsäure lösen sie sich meist beim Kochen. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht geben sie Leucin und bis etwa 4 pCt. Tyrosin. In Aetzkalilauge oder schwieriger in Lösungen kohlensaurer Alkalien quellen sie und lösen sich besonders beim Erhitzen

schwerer oder leichter; die alkalische Lösung entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff.

DE LUCA glaubt neuerdings durch Behandlung von Schlangenhaut mit Kupferoxyd-Ammoniak und Kochen des gebildeten Niederschlags mit verdünnter Schwefelsäure einen zuckerartigen Stoff erhalten zu haben.

Fibroïn C 48,6 H 6,5 N 17,3 O 27,6 pCt. bildet den Hauptbestandtheil der Seide und wird am Schnellsten auf folgende Weise rein erhalten*). Man übergiesst gelbe Rohseide mit kalter 5procentiger Natronlauge, presst die Seide nach 18 Stunden ab, wäscht gut aus, trägt sie dann in verdünnte Salzsäure (1 Thl. rauchende Säure auf 20 Thl. Wasser) ein und wäscht nach dem Auspressen wieder gut aus. Das so erhaltene Fibroïn (etwa 50 pCt. der angewandten Seide) ist farblos, von der Form der Seidenfaden, zerreisslich, löst sich nicht in Ammoniak, leicht aber in Kupferoxyd-Ammoniak. In concentrirten Säuren oder Alkalien gelöst bildet es beim Neutralisiren Niederschläge, die leicht wieder die Fadenform annehmen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt es Leucin und 5 pCt. Tyrosin.

Spongin**) wird aus dem Badeschwamm erhalten durch dessen successive Behandlung mit Aether, Weingeist, Salzsäure und 5procentiger Natronlauge. Es ist dann noch mit Kieselnadeln verunreinigt (Diatomenpanzer?). In der Zusammensetzung steht das Spongin dem Fibroïn sehr nahe, unterscheidet sich aber dadurch, dass es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure kein Tyrosin sondern Glycocoll neben Leucin liefert. In Kupferoxyd-Ammoniak schrumpft es zur zerreiblichen Masse zusammen, in Natronlauge entwickelt es etwas Ammoniak.

Conchiolin bildet zum grössten Theil die organische Grundlage der Muschelschalen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Aetzkalilauge. Es enthält 16 bis 17 pCt. N und liefert beim Kochen mit Schwefelsäure nur Leucin, kein Tyrosin, kein Glycocoll und keinen Zucker.

Protagon und Neurin.

Protagon $C_{232}H_{241}N_4PO_{44}$.

160. Das Protagon von LIEBREICH zuerst dargestellt und untersucht***) wurde im unreinen Zustande als Cerebrin, Cerebrinsäure, Lecithin, in Wasser gequollen als Myelin bisher bezeichnet. Es bildet den Hauptbestandtheil des Nervenmarks in den Nervencentren und den peripherischen Nerven, findet sich ausserdem wahrscheinlich im Eieröle, in den Eiterkörperchen und farblosen Blutzellen, im Samen, ist aber rein bis jetzt nur aus der Hirnmasse gewonnen.

*) STÄDELER Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 12.

**) STÄDELER Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 16.

***) LIEBREICH's Untersuchungen werden binnen Kurzem in den Ann. d. Chem. u. Pharm. erscheinen.

Man erhält das Protagon aus dem von Blut und Häuten möglichst gereinigtem Gehirne durch folgendes Verfahren: Der Brei wird mit Wasser angerührt in eine Flasche gebracht, viel Aether aufgegossen und unter häufigem Umrühren bei 29° einige Zeit stehen gelassen, dann giesst man bei dieser Temperatur den Aether ab, filtrirt, destillirt etwas Aether ab, erkältet die Lösung auf 0° bis — 10°, filtrirt bei dieser niedrigen Temperatur und wäscht mit kaltem Aether aus, bis kein Cholesterin durch den Aether mehr ausgezogen wird. Den Rückstand trocknet man im Exsiccator über Schwefelsäure, löst dann in 80 procentigem Weingeist bei 40° zu nicht allzuconcentrirter Lösung und lässt dann im Wasserbade langsam erkalten; das Protagon krystallisirt dann in Büscheln feiner Krystallnadeln aus.

Es ist farblos und geruchlos, löst sich kaum in reinem Aether, leicht in warmem Weingeist sehr leicht in Fetten und in ätherischen Oelen, auch leicht besonders in der Wärme in ätherischen Lösungen der Fette. Mit Wasser quillt es zu einer der Stärkeabkochung ähnlichen weissen, opalescirenden Masse, gesteht damit in concentrirter Lösung zum festen Kleister, in viel Wasser zertheilt es sich zur weisslich trüben Flüssigkeit, die durch Filtration nicht klar wird. Durch starke Salzlösungen wird das Protagon aus dieser trüben Lösung gefällt.

Beim Erhitzen in Alkohol, besonders in absolutem, über 50° bis 60° zersetzt es sich unter Abscheidung öliger Tropfen. Beim Kochen mit starkem Barytwasser zersetzt sich das Protagon allmählich zu Glycerinphosphorsäure, Stearinsäure, einer dritten noch nicht hinreichend untersuchten krystallisirbaren, stickstofffreien Säure, deren Bleisalz in Aether löslich ist, und Neurin, einer starken Base, die bis jetzt nur auf diesem Wege erhalten ist. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Protagon erhält man einen im Lichte sich graubraun färbenden Körper.

Zum sicheren Nachweis des Protagons kann bis jetzt nur die von LIEBREICH befolgte Darstellungsmethode dienen, doch ist es höchst wahrscheinlich, dass im Aetherextracte thierischer Substanzen nie andere phosphorhaltige Körper sich finden als das Protagon und da man bis jetzt noch keine Methode kennt, um bei Gegenwart von viel Fett eine gute Abscheidung des Protagon zu erreichen, muss man sich mit dem Nachweise des Phosphorgehaltes im Atherextracte begnügen. Man verdunstet denselben im Wasserbade, verbrennt ihn nach §. 60. mit Soda und Salpeter und

weist mit Magnesialösung oder molybdänsaurem Ammoniak nach §. 53. die Phosphorsäure nach.

Das Neurin, dessen Platindoppelsalz die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}NPtCl_3$ zeigte, wurde von LIEBREICH durch anhaltendes Kochen von Protagon mit Barytwasser, nachheriges Ausfällen des Baryts durch Kohlensäure, Eindampfen des Filtrats auf ein sehr kleines Volumen, Fällen mit absolutem Alkohol, Verdunsten des filtrirten Alkoholextractes zum Syrupe, Wiederlösen in absolutem Alkohol und Fällen der concentrirten Lösung in Alkohol mit Platinchlorid erhalten. Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt in dünnen, grossen rhombischen Tafeln von gelber Farbe; es ist auch in Alkohol nicht ganz unlöslich. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff erhält man aus diesem Doppelsalze nach Abfiltriren des Schwefelplatin und Verdunsten der Lösung zuletzt über Schwefelsäure im Exsiccator feine hygroskopische Nadeln von salzsaurem Neurin. Die Lösungen des Neurin reagiren sehr stark alkalisch auch nach langem Einleiten von Kohlensäure. Die Lösung der Base in absolutem Alkohol wird durch Einleiten von Kohlensäure getrübt; es bildet sich alkalisch reagirendes kohlensaures Neurin, welches durch stärkere Säure unter Aufbrausen zerlegt wird.

Das Neurin entsteht aus dem Protagon, wie es scheint, durch einfache Spaltung neben Glycerinphosphorsäure u. s. w. Bei seiner Bildung scheint keine wesentliche Ammoniakentwickelung zu erfolgen und das Neurin nimmt dann bei der Spaltung den ganzen Stickstoff des Protagon auf.

Einzelne noch wenig untersuchte Stoffe.

Inosinsäure $C_{20}H_{14}N_4O_{22}$.

161. Im Fleische einiger warmblütiger Thiere hat LIEBIG eine Säure gefunden, die er Inosinsäure genannt und auf folgendem Wege dargestellt hat. Das gehackte Fleisch wird mit kaltem Wasser extrahirt und das Extract in der Weise behandelt, wie es bezüglich der Darstellung des Kreatin aus den Muskeln (siehe unten) angegeben ist. Die von den Kreatinkrystallen abgegossene Mutterlauge wird allmählich mit Alkohol gemischt, bis sie sich milchig trübt, worauf sie nach einigen Tagen gelbe körnige, blättrige oder nadelförmige Krystalle von inosinsaurem Kali und Baryt gemengt mit Krystallen von Kreatin absetzt. Man löst diese Krystalle

in heissem Wasser und versetzt diese Lösung mit Chlorbarium; beim Erkalten scheidet sich inosinsaurer Baryt aus, der durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus diesem Salze erhält man die Säure durch Zusatz nicht überschüssiger Schwefelsäure oder durch Zerlegung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff.

Die Inosinsäure ist noch nicht krystallisirt erhalten, sie bildet einen Syrup, der in Alkohol fest wird, sich leicht in Wasser löst, Lakmus stark röthet, angenehm fleischbrüheartig schmeckt und sich bereits beim Kochen der Lösung theilweise zersetzt. Ihre Salze, selbst die der Alkalien sind krystallisirbar. Die Alkalisalze sind löslich in Wasser, das in schönen perlmutterglänzenden Blättchen sich abscheidende Barytsalz ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Das Kupfer- sowie das Silbersalz bilden amorphe unlösliche oder fast unlösliche Niederschläge. In Alkohol oder Aether sind die inosinsauren Salze nicht löslich.

Chlorrhodinsäure ist eine nach folgender Methode erhaltene Säure von Boedecker*) genannt. Eiter wird zur Trockne verdunstet, der gepulverte Rückstand mit Aether, mit Alkohol und dann mit Wasser ausgezogen, das Wasserextract mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Verdunsten des filtrirten Alkoholauszugs bleibt die Chlorrhodinsäure in der Form feiner zu Kugeln gruppirter mikroskopischer Nadeln verunreinigt mit etwas Chlornatrium zurück. Die Säure löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, nicht in Aether; sie ist nicht sublimirbar, schmilzt beim Erhitzen und verbrennt mit Horngeruch. In ihren wässrigen Lösungen erzeugen Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und salpetersaures Quecksilberoxyd weisse Niederschläge, ebenso Gerbsäure, der letztere Niederschlag ist in Alkohol löslich. Jod giebt in den Chlorrhodinsäurelösungen hellgelbe Fällung, Chlorwasser in verdünnter Lösung rosenrothe, in concentrirter dunkelrothe Färbung.

Excretin ist von Marcet**) ein krystallinischer Körper genannt, dessen Zusammensetzung er zu $C_{78}H_{78}O_2S$ fand und den er nur aus menschlichen Excrementen nicht aus denen von Hunden u. s. w. erhalten hatte. Der Alkoholauszug der Fäces wurde mit Kalk gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Aether extrahirt und diese Lösung in hinreichender Kälte zur Krystallisation stehen gelassen. Das Excretin schmilzt bei 92° — 96°, ist nicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol oder Aether; die Lösungen reagiren neutral. Siedende Aetzkalilauge greift es so wenig als verdünnte Säuren an, nur Salpetersäure zersetzt es leicht.

Excretolinsäure***) hat Marcet ein Gemenge von fetten Säuren u. s. w. genannt, welches man aus dem Alkoholextracte der Excremente durch Kalk fällt.

*) Zeitschr. f. rat. Med, N. F. Bd. 6.

**) Ann. d. chim. et d. phys. T. 59. p. 91. 1860.

***) Marcet a. a. O.

Das Serolin BOUDET's*) ist ein Gemenge von Cholesterin, Protagon u. s. w. aus dem Blutserum.

Kyesteïn und Gravidin**) sind Bezeichnungen für Substanzen im Harne Schwangerer, welche ein schillerndes Häutchen auf demselben erzeugen sollen aber jedes chemischen Charakters entbehren.

IV. ABTHEILUNG.

Die qualitative und quantitative Untersuchung thierischer Flüssigkeiten, Gewebe und Concretionen.

I. Aschen.

Anfertigung der Aschen.

162. Um sich zunächst zu überzeugen, ob eine Substanz überhaupt feuerbeständige Stoffe enthält, erhitzt man eine kleine Portion derselben auf Platinblech und erhält bei mässigem Glühen, bis die Kohle verschwunden ist. Man kann durch Prüfung der Löslichkeit in Wasser, der Reaction der wässrigen Lösung gegen Lackmuspapier, Aufbrausen beim Uebergiessen mit Säure sich meist bei sehr kleinen Aschenrückständen zu manchen Zwecken hinreichend orientiren, zu jeder genaueren Untersuchung ist jedoch die Anfertigung grösserer Aschequantitäten erforderlich. Zu diesem Zwecke trocknet man zunächst die Substanzen möglichst, bringt sie dann in eine kleine dünne Platin- oder Porcellanschale oder Tiegel und zwar ist es erforderlich, dass das Gefäss mindestens das 6fache Volumen der zu veraschenden Substanz fassen kann. Ist die Substanz spröde, knistert und zerspringt sie beim

*) Ann. d. chim et d. phys. II. Ser. T. 52. p. 337.

**) GORUP-BESANEZ Lehrb. d. physiol. Chem. S. 283.

Erhitzen (Albuminstücke u. dergl.), so bedeckt man zunächst das Gefäss und erhitzt, bedeckt so lange, als man das Knistern hört, dann entfernt man den Deckel. Jedenfalls ist das Erhitzen nur langsam zu steigern, um dem Wasser, gasförmigen und öligen Destillationsproducten hinreichend Zeit zum ruhigen Entweichen zu lassen; zu rapides Entweichen der Gase kann Verlust an Substanz durch Fortreissen zur Folge haben und somit erheblichen Verlust an Asche. Tritt zu heftiges Aufschäumen ein, so kann man durch Umrühren und Hinabdrücken mit einem Platinspatel oder starken Platindraht das Ueberschäumen meist verhindern, ist dies jedoch nicht zu fürchten, so ist es zweckmässiger, die verkohlende Masse nicht zu berühren. Man erhitzt in dieser Weise bis zur beginnendenRothgluth und erhält bei dieser Temperatur, bis keine Dämpfe oder Nebel mehr entweichen, die Kohle fest und unbeweglich geworden ist und lässt nun erkalten. Die erkaltete Kohle wird mit ein Wenig Wasser übergossen, unter demselben möglichst fein gerieben, nach Zusatz von mehr Wasser zum Sieden erhitzt, durch ein aschefreies Filter (vergl. §. 5.) filtrirt und nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit heissem Wasser genügend ausgewaschen. Schale oder Tiegel, Filter und Kohle werden jetzt im Luftbade getrocknet, die trocknen Substanzen (mit dem Filter) dann in dem Tiegel oder der Schale allmählich bis zum heftigen Glühen erhitzt und diese Erhitzung im offenen Gefässe so lange erhalten, bis die Kohle völlig oder bis auf geringe Spuren verschwunden ist.

Auf diese Weise erhält man erst ein Wasserextract aus der Kohle und dann die von Wasser nicht gelösten Aschenbestandtheile für sich. Da jedoch die Kohle stets noch Spuren löslicher Salze zurückhält, wird von Wasser aus der Asche fast immer noch ein Wenig aufgenommen und es ist daher zur Trennung der löslichen von den unlöslichen Aschenbestandtheilen diese Extraction der von Kohle durch Glühen befreiten Asche nie zu vernachlässigen. Die Extraction der Kohle mit Wasser vor ihrer Entfernung durch heftiges Glühen hat einerseits den Zweck, die Verflüchtigung der Alkalisalze zu vermeiden, andererseits die Reduction von schwefelsauren Salzen oder Phosphorsäure zu hindern. Ist eine Kohle reich an Alkalisalzen, so tritt ausserdem der Uebelstand ein, dass dieselben in starker Hitze schmelzen, die Kohle als Flüssigkeit überziehen und den Zutritt des Sauerstoffs zur Kohle völlig verhindern.

Trotz der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln treten beim Verkohlen und Veraschen leicht Verluste an Alkalisalzen besonders

Chlorverbindungen und kohlensauren Salzen ein, wenn viel beim Verkohlen sich aufblähende organische Substanzen (wie Albuminstoffe) zugegen sind. Es ist deswegen zur Anfertigung von Aschen aus Blut und andern eiweissreichen Körpern zweckmässig, die getrockneten und pulverisirten Substanzen mit kochendem Wasser auszulaugen und diese Extracte gesondert von den wieder zu trocknenden, in Wasser nicht löslichen Stoffen der Veraschung in obiger Weise zu unterwerfen.

Zur Erleichterung der Veraschung sind verschiedene Mittel empfohlen: ROSE*) empfiehlt Beimischung von Platinschwamm zur organischen Substanz, GRÄGER**) Zusatz von 10 bis 20 pCt. des Gewichtes der zu veraschenden Substanz an Eisenoxyd (aus oxalsaurem Eisenoxydul durch Glühen bereitet). ALEX. MÜLLER***) fügt zur zu veraschenden Substanz gleich vor der Verkohlung soviel salpetersaures Eisenoxyd, dass man etwa 40 pCt. Eisenoxyd in der Asche erhält. Alle diese Zusätze sind unnöthig, wenn man vor dem heftigen Glühen die Kohle mit Wasser gut auslaugt und der Zusatz des Eisenoxyds hat noch den Nachtheil, dass man noch eine gesonderte Portion der Substanz zur Prüfung oder Bestimmung des Eisengehaltes verwaschen muss.

Dagegen ist es in gewissen Fällen durchaus nöthig, der zu verwaschenden Substanz kohlensaures Alkali oder Aetzbaryt zuzusetzen, um die Verflüchtigung oder Zersetzung von Säuren zu vermeiden. Zur Erhaltung der ganzen in der Substanz enthaltenen Phosphorsäure empfiehlt A. STRECKER†) nach der Verkohlung die Kohle mit concentrirtem Barytwasser gut zu befeuchten, zu trocknen und nun zu glühen. Vermuthet man Chlorcalcium und besonders Chlormagnesium in einer zu veraschenden Substanz oder muss man (wie es z. B. beim Veraschen des Gehirns geschieht) fürchten, dass wegen Mangel an genügenden Basen sich Phosphorsäure zersetzt, so mengt man sie vor dem Verkohlen mit kohlensaurem Natron und bildet somit im ersten Falle kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia neben Chlornatrium, in letzterem bewahrt man die Phosphorsäure vor Zersetzung; freilich ist dann eine gesonderte Portion der Substanz ohne Sodazusatz zu veraschen und auf Natron zu prüfen und ausserdem findet leicht ge-

*) Handbuch. d. chem. Analyse 5, Aufl.

**) Ann. d, Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 123.

***) Journ. f. pract. Chem. Bd. 80. S. 118.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 73. S. 366.

ringe Bildung von Cyanmetall statt, wenn die verkohlte Substanz reichlich Stickstoff enthielt.

Sind die zu veraschenden Quantitäten der Substanz nicht zu bedeutend, so dient zur Heizung der BUNSEN'sche Gasbrenner oder die Spiritusflamme, grössere Quantitäten verascht man zweckmässiger in der Muffel, in welche man die Substanz in Platin- oder Porcellanschalen einschiebt. Die Oeffnung der Muffel nach der Feuerung ist dabei zu verschliessen, vorn dagegen der Luftzutritt zu gestatten.

Quantitative Bestimmung der Asche.

163. Zur quantitativen Bestimmung der Asche, welche eine organische Substanz enthält, verfährt man ganz nach den Vorschriften des vorigen Paragraphen. Nachdem das Gewicht der gut getrockneten Substanz bestimmt ist, wird dieselbe verkohlt, die von Empyreuma freie Kohle über Schwefelsäure erkalten lassen, gewogen, mit heissem Wasser extrahirt, durch ein kleines aschefreies, getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, gut ausgewaschen, Filter mit Kohle werden zwischen Uhrschalen (vergl. §. 7.) getrocknet und gewogen, ebenso der Tiegel oder die Schale mit dem Rest der Kohle, die darin zurückgeblieben getrocknet und gewogen, die Kohle wird dann mit dem Filter verascht, die Asche über Schwefelsäure erkalten lassen und gewogen.

Der Gewichtsverlust, den die Kohle bei der Extraction mit Wasser erfahren hat, entspricht den im Wasser gelösten Aschenbestandtheilen; der Wasserauszug der Kohle über kleiner Flamme ohne Kochen zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet giebt dann den Rückstand, welcher vorsichtig (Verlust durch Decrepidiren der Salze ist durch Bedeckung im Anfange des stärkeren Erhitzens zu verhüten) zum beginnenden Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen das gleiche Gewicht besitzen muss, als jener oben bestimmte Gewichtsverlust der Kohle bei der Extraction mit Wasser.

Die geglühte Asche ist mit Wasser zu extrahiren, auf kleinem aschefreien Filter zu sammeln, zu trocknen, nochmals zu glühen und nach dem Erkalten zu wägen, wenn man von der Asche erfahren will, welches die Gewichtsverhältnisse der in Wasser löslichen und der unlöslichen Aschenbestandtheile sind.

Ist Baryt nach der Verkohlung zugesetzt, so ist in der Asche durch Fällung mit Schwefelsäure sein Gewicht zu bestimmen und zur Bestimmung Chlorcalcium oder Chlormagnesium haltiger Asche ist vor der Verkohlung eine gewo-

gene Quantität pulverisirtes und schwach geglühtes kohlensaures Natron zuzusetzen.

Qualitative Analyse der Aschen.

1. Untersuchung der in Wasser löslichen Bestandtheile.

164. Der wässrige Auszug der Asche oder sein in Wasser wieder gelöster Rückstand ist zunächst auf die Reaction gegen Lakmus zu prüfen. In den bei Weiten meisten Fällen wird sie alkalisch gefunden und ist dann durch kohlensaure oder phosphorsaure Alkalien bedingt.

Ist kohlensaures Alkali zugegen, so giebt eine durch Abdampfen etwas concentrirte Probe Aufbrausen auf Zusatz von Salzsäure, rührte dagegen die alkalische Reaction von phosphorsaurem Alkali her, so tritt auch beim Erhitzen mit Salzsäure keine Gasentwickelung vor dem Sieden ein, dagegen erhält man die weiter unten angegebenen Reactionen der Phosphorsäure.

Ausser diesen Verbindungen können die Wasserauszüge der Aschen schwefelsaure und salzsaure Alkalien enthalten, auch schwefelsaurer Kalk kann in seltenen Fällen in thierischen Aschen gefunden werden. Man prüft gesonderte Proben der Flüssigkeit auf folgende Weise:

1. Eine kleine Probe versetzt man mit Chlorbarium und säuert mit Salzsäure an. Ein feinpulveriger in Salzsäure und Wasser unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

2. Eine andere Probe wird mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; ein in Salpetersäure unlöslicher in Ammoniak dagegen löslicher Niederschlag ist Chlorsilber, weist somit Anwesenheit von Salzsäure nach. Wenn bei der Verkohlung kohlensaures Alkali zugesetzt war oder dieses bereits reichlich in der verkohlten Substanz enthalten ist, kann die Kohle Cyanmetall enthalten. Um in diesem Falle auf Cyan zu prüfen, versetzt man eine Probe der Lösung mit Natronlauge dann mit einem Tropfen einer Lösung von Eisenvitriol, schüttelt um, erwärmt und übersättigt nun mit Salzsäure, es entsteht eine blaue oder grüne Färbung oder blauer Niederschlag von Berlinerblau, wenn Cyan vorhanden ist. Um in diesem Falle auf Salzsäure zu prüfen, säuert man die Probe mit Salpetersäure gut an, erhitzt in der Abdampfschale zum Kochen und prüft dann erst mit salpetersaurem Silberoxyd.

3. Eine dritte Probe versetzt man mit Chlorammoniumlösung, dann mit Aetzammoniak, schüttelt um und fügt tropfenweise Lösung von schwefelsaurer Magnesia hinzu. Ein entweder sofort

oder allmählich beim Stehen unter öfterem Umschütteln entstehender krystallinischer Niederschlag zeigt Phosphorsäure an. Zur Bestätigung kann man eine Probe mit Molybdänsäurelösung versetzen und erwärmen. Ist Phosphorsäure zugegen, so bildet sich allmählich ein gelber feinkörniger Niederschlag. Diese zweite Reaction gelingt oft noch, wo die erstere keine Spur von Phosphorsäure nachzuweisen vermochte.

4. Eine andere Probe wird mit Aetzammoniak und oxalsaurem Ammoniak auf Kalk untersucht; derselbe kann natürlich nicht in der wässrigen Lösung sein, wenn diese Phosphorsäure oder Kohlensäure enthält und nicht sauer reagirt.

5. Eine Probe durch Eindampfen concentrirt wird mit Alkohol versetzt, ein Tropfen Salzsäure und einige Tropfen Platinchlorid hinzugefügt und einige Zeit stehen gelassen. Ein gelber krystallinischer Niederschlag weist die Gegenwart von Kali nach.

6. Endlich verdunstet man den Rest der disponiblen Flüssigkeit in einem Schälchen fast zur Trockne und bringt mittelst eines in das Salzgemenge getauchten Platindrahtöhrs eine Probe des Salzgemenges in die Flamme eines Gasbrenners oder einer Spiritusflamme. Strahlend gelbe Färbung der Flamme zeigt die Gegenwart von Natron an.

Proben dieses rückständigen Salzgemenges können auf Spuren von Lithion noch im Spectralapparate (vergl. §. 17) und zur Bestätigung auf Kali untersucht werden, auch die Anwesenheit von Spuren von Kalk kann nach Befeuchten des Salzgemenges mit Salzsäure im Spectralapparate oft nachgewiesen werden. Zum genaueren Nachweis des Lithion vergl. §. 41; überhaupt sind die betreffenden Paragraphen der dritten Abtheilung bezüglich der bei obigen Reactionen entstehende Niederschläge und der zur weiteren Bestätigung anzustellenden Proben auf die einzelnen Säuren und Basen nachzusehen.

Hat man wenig Asche und auf alle Bestandtheile zu prüfen, so kann man die durch Salzsäurezusatz auf Kohlensäure untersuchte Probe zu den Reactionen auf Schwefelsäure oder Phosphorsäure sowie auf Natron benutzen. Um zu untersuchen, ob der Wasserauszug der Kohle Kieselsäure enthält, säuert man eine Portion desselben mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Salzsäure; Kieselsäure bleibt dann ungelöst zurück.

Untersuchung der in Wasser nicht löslichen Aschenbestandtheile.

165. Die in Wasser nicht löslichen Aschenbestandtheile erwärmt man mit verdünnter Salzsäure und wenn hierbei Eisenoxyd zurückbleiben sollte, digerirt man bis zur völligen Lösung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, dann filtrirt man etwaige Spuren von Kohle ab. Ein Aufbrausen beim Uebergiessen mit

Salzsäure zeigt sofort Kohlensäure an, doch ist es nicht unwichtig, sich zu überzeugen, ob nicht Geruch nach Schwefelwasserstoff dabei zu bemerken ist.

Will man auf Kieselsäure (nur bei grosser Aschenquantität thunlich und auch dann nur, wenn in Platingefässen verascht war) prüfen, so verdampft man in einer Platinschale die filtrirte Flüssigkeit auf dem Sandbade zur Trockne, erhitzt bis kein Geruch nach Salzsäure bemerkt wird und löst den Rückstand wieder in Salzsäure unter Erwärmen, Kieselsäure bleibt ungelöst zurück und wird durch Fitration abgeschieden und ihre Löslichkeit in kohlensaurem Natron geprüft (vergl. §. 53.)

Das klare Filtrat wird mit kohlensäurefreiem Ammoniak stark alkalisch gemacht und verschlossen einige Zeit stehen gelassen, dann schnell filtrirt und Filter sowie Flüssigkeit dabei möglichst bedeckt gehalten. In dem Filtrate*) prüft man mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und nach völligem Ausfällen des oxalsauren Kalks die abfiltrirte Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia.

Der durch Ammoniak in der salzsauren Lösung der unlöslichen Aschenbestandtheile erhaltene Niederschlag hat entweder weisse oder rothe Farbe. Wenn er roth erscheint, enthält er mehr Eisenoxyd als die zugleich darin enthaltene Phosphorsäure zu sättigen vermag, ist er dagegen weiss, so ist kein überschüssiges Eisenoxyd darin vorhanden. Ist der Niederschlag weiss oder gelblichweiss, so verfährt man zu seiner Untersuchung nach 1., ist er roth gefärbt (z. B. aus der Blutasche), so schlägt man den in 2. angegebenen Weg ein.

1. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wird mit Essigsäure erwärmt, bleibt ein Theil des Niederschlags in Gestalt gelblichweisser Flocken ungelöst, so besteht derselbe aus phosphorsaurem Eisenoxyd. Zur Controle kann der Niederschlag abfiltrirt, in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ferrocyankalium geprüft werden.

Die vom phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft, der vorhan-

*) Ist das Filtrat blau gefärbt, so enthält es Kupfer, man säuert dann die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach an, fällt das Kupfer durch einen Strom Schwefelwasserstoff, filtrirt, löst das Schwefelkupfer in wenig heisser Salpetersäure und prüft nach §. 46. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit ihrer Untersuchung wie oben angegeben fortgefahren.

dene Kalk durch dies Reagens völlig ausgefällt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Aetzammoniak versetzt und stehen gelassen. Ist Magnesia vorhanden, so bildet sich sogleich oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag.

Der bei dieser Untersuchung des Ammoniakniederschlags gefundene Kalk und die ihn begleitende Magnesia sind als phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia der Asche zu betrachten, da andere anorganische Verbindungen dieser alkalischen Erden durch Aetzammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium nicht gefällt werden. Die dem als oxalsaures Salz gefällten Kalke zugehörige Phosphorsäure kann dann durch schwefelsaure Magnesia noch gefällt werden.

2. Ist der durch Aetzammoniak erhaltene Niederschlag röthlich und somit reich an Eisenoxyd, so versetzt man ihn nach dem er mit etwas Wasser in eine Schale gespült ist, mit Essigsäure, bis sich ein Theil des Eisenoxyds löst, erhitzt dann und erhält einige Minuten im Kochen. Der Niederschlag enthält jetzt, wenn die Flüssigkeit darüber völlig farblos erscheint (bis zur Farblosigkeit muss die Flüssigkeit gekocht werden), alle Phosphorsäure und alles Eisenoxyd. Man filtrirt und untersucht das Filtrat nach Zusatz von Ammoniak bis zur schwachen alkalischen Reaction mit ein Paar Tropfen Schwefelammonium auf Mangan. Entsteht ein Niederschlag, so lässt man im bedeckten Gefässe an einem warmen Orte so lange stehen, bis der Niederschlag flockig und gut filtrirbar erscheint, filtrirt dann und prüft im Filtrate mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk und nach Ausfällung des ganzen Kalkes und Filtriren mit phosphorsaurem Natron unter Zusatz von etwas mehr Ammoniak auf Magnesia.

Der oben durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag von Schwefelmangan wird mit etwas erwärmter Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas Salpeter versetzt. Durch kohlensaures Natron die Lösung alkalisch gemacht, zur Trockne verdunstet und der Rückstand auf Platinblech zum Schmelzen erhitzt. Grüne Färbung der geschmolzenen Masse bestätigt die Anwesenheit des Mangan.

Eisenoxyd und Phosphorsäure, welche oben durch Kochen des Ammoniakniederschlags mit Essigsäure als Niederschlag erhalten waren, trennt man von einander durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Zusatz von etwas Weinsäure, sodann Ammoniak und endlich Schwefelammonium zu klarer gelblicher Lösung und Erwärmen der Mischung. Das Schwefeleisen wird vollständig gefällt (die Flüssigkeit darf nicht mehr grün sondern rein gelb sein, sonst lässt man noch einige Zeit in der Wärme aber bedeckt

stehen) und wird durch ein vorher gut ausgewaschenes Filter schnell filtrirt und mit etwas schwefelammoniumhaltigem Wasser schnell ausgewaschen, dabei ist der Zutritt der Luft zum Schwefeleisen möglichst zu verhindern. Im Filtrate wird die Phosphorsäure nöthigenfalls nach vorherigem Eindampfen auf ein kleines Volumen und Abfiltriren von etwa ausgeschiedenem Schwefel durch Aetzammoniak und schwefelsaurer Magnesia gefällt.

Rücksichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften der bei diesen Reactionen erhaltenen Niederschläge sind die in der dritten Abtheilung §. 37 bis §. 54 gegebenen Darlegungen zu vergleichen.

Vermuthet man in einer Asche Kupfer, so stumpft man die Säure der salzsauren Lösung der in Wasser nicht gelösten Aschenbestandtheile mit Ammoniak ab, ohne völlig zu neutralisiren, leitet einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, filtrirt ausgefälltes Schwefelkupfer ab, und untersucht dann die so erhaltene Lösung nach den im Anfange dieses Paragraphen gegebenen Vorschriften weiter; in den meisten Aschen ist jedoch Kupfer durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar.

Quantitative Bestimmung der einzelnen Aschenbestandtheile.

Allgemeines; Bestimmung von Kalium und Natrium.

166. Die Trennung der einzelnen Körper behufs ihrer quantitativen Bestimmung kann nach denselben Methoden ausgeführt werden, welche zur qualitativen Prüfung im vorigen Paragraphen angegeben sind, nur ist es wichtig, dass hierbei alle Fällungsvorschriften genau befolgt, die Fällungen selbst vollständig ausgeführt werden. Die auf dem Filter gesammelten Niederschläge werden nach dem Trocknen vorsichtig in den Tiegel geschüttet, in dem man sie glühen und wägen will, das Filter verbrennt man dann entweder über der Substanz im Tiegel oder man faltet es zusammen, umwickelt es mit Platindraht, verbrennt es über einem Teller, von dem man die Asche mit einer Federfahne in den Tiegel fegt.

Zur Gewichtsbestimmung des Kalium und Natrium wird eine nicht zu geringe Portion des Wasserextractes abgemessen oder gewogen, mit Chlorbarium versetzt so lange ein Niederschlag entsteht, dann Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak gefällt, wieder filtrirt und gewaschen, das gesammelte Filtrat zur Trockne verdunstet, zur Entfernung der Ammoniaksalze bis zum schwachen Glühen erhitzt, der Rückstand

in wenig Wasser gelöst, etwa ungelöst bleibende Flocken abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen, die Flüssigkeit abermals zur Trockne verdunstet, schwach geglüht und gewogen. Zur Lösung des gewogenen Rückstandes, welcher die Summe des Chlorkalium und Chlornatrium ausmacht, in wenig Wasser und etwas Spiritus fügt man Platinchlorid, bis kein Niederschlag mehr entsteht und die Farbe der Flüssigkeit gesättigt gelb erscheint, lässt 12—24 Stunden bedeckt stehen, sammelt dann den Niederschlag auf einem kleinen gewogenen Filter, wäscht mit verdünntem Spiritus gut aus, trocknet bei 100° bis 110° lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Aus dem Gewichte des Kaliumplatinchlorids wird nach Tabelle II im Anhange das Gewicht des Chlorkalium berechnet und durch Subtraction desselben von dem vorher gefundenen Gewichte der Summe der Chloralkalimetalle das Gewicht des Chlornatrium gefunden.

Bestimmung von Calcium und Magnesium.

167. War im Wasserextracte einer Asche Kalk gefunden, so wird in einer gewogenen oder abgemessenen Portion dieses Auszugs der Kalk durch Zusatz von Aetzammoniak und oxalsaurem Ammoniak ausgefällt, auf dem Wasserbade die trübe Flüssigkeit einige Zeit erwärmt, der Niederschlag dann auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Wasser gut gewaschen, getrocknet, im Tiegel geglüht, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, wieder getrocknet, bis zum beginnenden Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Aus dem erhaltenen kohlensaurem Kalke ermittelt man durch Rechnung den Gehalt des Aschenauszugs an Kalk, vergl. Tabelle II im Anhange.

Zur Controle ist es zweckmässig, den bereits gewogenen kohlensauren Kalk, wenn sich derselbe in einem Platintiegel befindet, durch heftiges Weissglühen mit Hülfe des Gebläses in Aetzkalk zu verwandeln und nach dem Erkalten über Schwefelsäure nochmals zu wägen. Statt dessen kann man auch den geglühten kohlensauren Kalk in etwas Salzsäure lösen, die Lösung zuerst auf dem Wasserbade, dann im Luftbade bei 120°—130° trocknen, in etwas Wasser lösen und in derselben nach Hinzufügen von etwas chromsaurem Kali den Chlorgehalt titriren, wie es in §. 169. beschrieben ist. Jedes Ccm. dieser Silberlösung entspricht dann 3,42 Milligr. Calcium.

Der Kalk, welcher sich in dem in Wasser nicht löslichen Theile der Asche befindet, wird mit den geschilderten Vorsichtsmassregeln gleichfalls durch oxalsaures Ammoniak gefällt und zwar der vorher an Phosphorsäure gebundene in der essigsauren Lösung; der Niederschlag wird nach dem Erwärmen der Flüssigkeit auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht, so wie es oben angegeben ist.

Zur Bestimmung der Magnesia ist es stets erforderlich, dass der Kalk bereits aus der Lösung völlig entfernt ist, in welcher Magnesia gefällt werden soll. Man benutzt somit zu dieser Bestimmung das Filtrat, welches beim Abfiltriren des oxalsauren Kalkes gewonnen wird und welches man zunächst, wenn es zu voluminös geworden sein sollte, durch Abdampfen concentrirt. Es ist ferner wichtig, dass die Flüssigkeiten, in denen der Kalk durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak gefällt werden soll, hinreichend Chlorammonium enthalten, so dass durch das Aetzammoniak nicht Magnesia als Hydrat ausgefällt wird.

Aus der hinreichend concentrirten, völlig kalkfreien Lösung wird die Magnesia dann durch phosphorsaures Natron gefällt; nachdem dieselbe mit Ammoniak stark übersättigt ist. Enthielt die Flüssigkeit bereits Phosphorsäure und waren die Salze derselben nur durch Essigsäure in Lösung erhalten, so genügt die Uebersättigung mit Aetzammoniak zur Ausfällung der Magnesia. Hat man die Flüssigkeit stark ammoniakalisch gemacht, so lässt man sie mit dem gebildeten Niederschlage mindestens 12 Stunden bedeckt stehen, sammelt dann den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wäscht mit einer Mischung von etwa 1 Volumen Aetzammoniak und 3 Volumen Wasser gut aus, trocknet das Filter mit dem Niederschlage im Luftbade, schüttet, wie es in §. 166. geschildert ist, den trocknen Niederschlag in ein gewogenes Porcellantiegelchen aus, legt das zusammengefaltete Filterchen dazu und erhitzt nun sehr allmählich, schliesslich aber zum stärksten Glühen und so lange, bis höchstens ganz unbedeutende Spuren von Kohle noch zu bemerken sind. Es ist nicht räthlich, zu früh stark zu erhitzen und es ist auch in der stärksten Hitze schwierig, die Masse völlig weiss zu erhalten. Man lässt dann den Tiegel bedeckt am Besten über Schwefelsäure erkalten, wägt und berechnet nach Tabelle II im Anhange aus der gewogenen pyrophosphorsauren Magnesia das Magnesium.

Bestimmung von Schwefelsäure und Chlor durch Wägung.

168. Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird eine gewogene oder gemessene Portion des Wasserauszugs der Kohle und Asche mit Salzsäure stark sauer gemacht und dann Chlorbarium hinzugefügt, so lange ein Niederschlag entsteht. Die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit wird dann durch ein kleines Filter filtrirt, der Niederschlag auf demselben gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen (kalt geht der Niederschlag leicht durchs Filter), getrocknet, geglüht und gewogen. Tabelle II giebt die dem gefundenen schwefelsauren Baryt entsprrechenden Werthe der Schwefelsäure.

Zur Bestimmung des Chlor mittelst Wägung fällt man die gewogene oder abgemessene Portion des Wasserauszugs der Kohle und Asche nach Ansäuern mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd, so lange ein Niederschlag entsteht, erwärmt auf dem Wasserbade, sammelt den Niederschlag auf einem Filterchen, wäscht aus, bis das ablaufende Waschwasser durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, trocknet dann Filter und Niederschlag im Luftbade, schüttet das Chlorsilber (wenn soviel vorhanden ist) auf ein Stückchen Glanzpapier aus, faltet das Filter zusammen und verbrennt es zunächst durch Glühen im gewogenen Porcellantiegelchen. Nach dem Erkalten des Tiegelchen wird der Rückstand vom Filter, der metallisches Silber enthält, mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen und erwärmt, das Silber löst sich und wird dann durch ein Paar Tropfen Salzsäure gefällt. Man dampft auf dem Wasserbade wieder zur Trockne ab, schüttet vom Glanzpapier das noch nicht geglühte Chlorsilber in das Tiegelchen, erhitzt vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers, lässt dann erkalten und wägt. Hinsichtlich der Berechnung des Chlorgehaltes aus dem Chlorsilber vergl. Tabelle II im Anhange.

Volumetrische Bestimmung des Chlorgehaltes der Aschen.

169. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes der Aschen eignet sich sehr gut eine Lösung, welche von Liebig zur Ausfällung des Chlors aus dem Harne empfohlen ist. Zu ihrer Bereitung werden 29,063 grm. reines geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in Wasser gelöst, diese Lösung bis zu einem Liter mit Wasser verdünnt, gut umgeschüttelt und vor dem Lichte geschützt gut verschlossen aufbewahrt.

Um nun zunächst eine Controle der Richtigkeit für diese

Titrirflüssigkeit zu haben, wägt man etwa 1 grm. reines geglühtes auch chlorkaliumfreies Steinsalz ab und löst es in soviel Wasser, dass die Lösung in 100 Ccm. 1 grm. trocknes Chlornatrium enthält. Von dieser Lösung werden 20 Ccm. mit einer Bürette in ein Becherglas abgemessen, ein Paar Tropfen einer concentrirten Lösung von neutralem chromsauren Kali hinzugefügt und aus einer Bürette die obige Silberlösung so lange zufliessen gelassen, bis der beim Einfallen der Tropfen entstehende Niederschlag auch nach gutem Mischen mit der Flüssigkeit roth bleibt. Die erste bleibende Rothfärbung des Niederschlags giebt an, dass die Flüssigkeit bereits jeder Spur von Chlor beraubt und dass bereits ein Minimum Silber an Chromsäure gebunden ist. Man liest dann ab, wie viel Silberlösung zur Ausfällung des Chlors erforderlich gewesen ist. War die Silberlösung richtig angefertigt, so erfordern 20 Ccm. der Chlornatriumlösung, welche 0,2 grm. ClNa enthalten, auch 20 Ccm. der obigen Silberlösung zur Ausfällung des Chlors.

Zur Ausführung der Titrirung des Chlors in einer Aschelösung (die jedoch neutral sein muss) füllt man eine Bürette mit der obigen Silberlösung, misst oder wägt einen bestimmten Theil der zu untersuchenden Aschelösung ab, versetzt diese Flüssigkeit mit ein Paar Tropfen der Lösung von chromsaurem Kali und lässt nun unter gutem Umrühren in kleinen Portionen schliesslich tropfenweise so lange die Silberlösung aus der Bürette dazufliessen, bis nach gutem Umrühren der Niederschlag eine röthliche Färbung zu zeigen beginnt. Ist diese bleibende Aenderung der Farbe des Niederschlags eingetreten, so liest man ab, wie viel Silberlösung verbraucht ist und berechnet daraus den Chlorgehalt der zur Bestimmung benutzten Quantität der Aschenlösung und hierdurch den Gehalt der Asche selbst an Chlor.

1 Ccm. der obigen Silberlösung entspricht bei dieser Titrirung 10 Milligr. ClNa oder 6,07 Milligr. Chlor. Sind also z. B. 8,7 Ccm. Silberlösung verbraucht, bis die Endreaction, nämlich die bleibende röthliche Färbung des Niederschlags eintritt, so enthält die untersuchte Portion der Aschelösung 8,7 . 6,07 oder 52,8 Milligr. Chlor oder 87 Milligr. Chlornatrium.

Bestimmung der Phosphorsäure durch Wägung.

170. Um im wässrigen Auszuge der Asche die Phosphorsäure zu bestimmen, fällt man die abgewogene oder abgemessene Portion desselben mit Aetzammoniak, Chlorammonium und Magnesialösung sowie es im §. 164. 3. angegeben ist. Den Niederschlag

behandelt man genau nach den im §. 167. zur Bestimmung der Magnesia gegebenen Vorschriften.

Die Phosphorsäure des in Wasser nicht löslichen Theiles der Aschen wird je nach der Anwesenheit von mehr oder weniger Eisen zunächst zwar verschieden behandelt, endlich jedoch stets als Magnesia-Ammoniaksalz gefällt und nach den angegebenen Vorschriften gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Es ist unerlässlich, dass man den Niederschlag genau nach den §. 167. angegebenen Vorschriften behandelt. Im Falle dass eine kleine Quantität phosphorsauren Eisenoxydes sich nach §. 165. 1. in der Asche gefunden hat, kann man diese, wie es in diesem Paragraphen angegeben ist, durch Essigsäure von anderen Phosphaten befreit auf einem kleinen Filter sammeln, auswaschen, trocknen, glühen und wägen; man stellt es dann als phosphorsaures Eisenoxyd auch in Berechnung.

Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen.*)

171. Essigsaures Uranoxyd giebt mit phosphorsauren Verbindungen in essigsaurer Lösung einen hellgrauen, flockigen, unlöslichen Niederschlag von constanter Zusammensetzung, welcher 19,81 pCt. PO_5 enthält und weder durch überschüssig zugesetztes essigsaures Uranoxyd noch durch Zusatz von Ferrocyankalium in seiner Zusammensetzung geändert wird.

Ferrocyankalium giebt in sauren Uranoxydlösungen einen dunkelbraunen Niederschlag, der selbst bei ausserordentlicher Verdünnung dieser Lösungen noch deutlich wahrzunehmen ist. Auf diese beiden Verbindungen des Urans gründet sich die Titrirung der Phosphorsäure, zu deren Ausführung man ausser einer Auflösung von Ferrocyankalium (deren Gehalt man nicht zu kennen braucht) die folgenden 3 Flüssigkeiten anzufertigen hat:

1. Eine Lösung von phosphorsaurem Natron von bekanntem Phosphorsäuregehalte. Das käufliche phosphorsaure Natron ist gewöhnlich oberflächlich verwittert, man krystallisirt eine Portion aus heissem Wasser um, trocknet die Krystalle gut ab, zerreibt sie, presst zwischen Fliesspapier, löst 10,085 grm. davon abgewogen in Wasser und verdünnt diese Lösung, bis sie gerade 1 Liter beträgt, mit Wasser.

*) Im Wesentlichen nach Neubauer, Neubauer und Vogel Analyse des Harns. 1863. 4. Aufl.

Die so erhaltene Lösung, soll in 100 Ccm. 0,2 grm. PO_5 enthalten. Man misst von derselben 50 Ccm. ab, verdunstet in einer kleinen Porcellanschale auf dem Wasserbade, erhitzt den Rückstand zum lebhaften Glühen, lässt erkalten und wägt. Wenn die Lösung den richtigen Titer besitzt, so geben 50 Ccm. derselben nach Verdunsten und Glühen des Rückstandes 0,1874 grm. pyrophosphorsaures Natron.

2. Eine Lösung von Essigsäure und essigsaurem Natron. Man löst 100 grm. krystallisirtes essigsaures Natron in etwas Wasser, fügt 100 Ccm. starke Essigsäure hinzu und verdünnt die Mischung im Literkolben bis zum Volumen eines Liter.

3. Titrirte Lösung von essigsaurem Uranoxyd. Man löst käufliches Uranoxyd oder kohlensaures Uranoxydnatron in einer besonders von brenzlichen Stoffen freien Essigsäure und verdünnt diese Lösung etwas mit Wasser. Nachdem man gut gemischt hat, füllt man mit dieser Lösung eine Bürette, misst mit einer anderen Bürette 50 Ccm. der obigen Lösung von phosphorsaurem Natron ab, lässt sie in ein Becherglas fliessen, fügt 5 Ccm. der Lösung von essigsaurem Natron und Essigsäure hinzu, stellt das Becherglas auf ein Wasserbad, erhitzt dies zum Kochen des Wassers und lässt nun aus der Bürette tropfenweise die essigsaure Uranlösung dazufliessen, so lange man die weitere Bilduug eines Niederschlags deutlich beobachten kann. Man bringt dann nach gutem Umrühren einen Tropfen der Mischung auf eine weisse Porcellanplatte und lässt auf derselben einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung mit einem andern Glasstabe daneben gebracht von der Seite hinzufliessen. Entsteht beim Zusammenfliessen der Flüssigkeiten keine Farbenveränderung, so ist noch nicht alle Phosphorsäure ausgefällt, man fügt also wieder einige Tropfen Uranlösung hinzu, rührt gut um, bringt wieder einen Tropfen der Mischung auf Porcellan mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung zusammen u. s. w., bis endlich bei diesem Zusammenfliessen der Tropfen beider Flüssigkeiten eine leichte Braunfärbung an der Stelle, wo sie sich mischen, erkennbar wird. Diese Braunfärbung rührt von der Bildung von Uranferrocyannid her und beweist, dass bereits alle Phosphorsäure an Uranoxyd gebunden und noch ein geringer Ueberschuss von essigsaurem Uranoxyd in Lösung ist. Man liest jetzt ab, wie viel Uranlösung verbraucht ist, wiederholt die Prüfung mit Ferrocyankaliumlösung nach kurzem weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade noch einmal; ist die Braunfärbung jetzt wesentlich stärker geworden, so wiederholt man die

Bestimmung mit einer neuen Portion von 50 Ccm. der Phosphorsäurelösung, indem man die Uranlösung diesmal vorsichtiger zusetzt, bis gerade nach einigem Erhitzen eine Probe der Mischung mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung schwach braune Färbung giebt. Hat man auf diese Weise erfahren, wie viel Uranlösung erforderlich ist, um 0,1 grm. PO_5 zu fällen, so verdünnt man diese Lösung bis 20 Ccm. derselben 0,1 grm. PO_5 d. h. bis 1 Ccm. derselben 0,005 grm. PO_5 entsprechen.

Es sei z. B. gefunden, dass 50 Ccm. der Phosphorsäurelösung 5,4 Ccm. der Uranlösung verbrauchten, bis die braune Endreaction erschien, es mussten dann 14,6 Ccm. Wasser zu 5,4 Ccm. Uranlösung gesetzt werden, um die richtige titrirte Uranlösung herzustellen und wenn im Ganzen 240 Ccm. solcher concentrirter Uranlösung zu Gebote ständen, so würde zu dieser Quantität $\frac{240 . 14.6}{5,4}$ oder 648,9 Ccm, Wasser zuzusetzen sein, um eine richtige titrirte Uranlösung zu erhalten, von der 1 Ccm. dann 0,005 grm. PO_5 entspricht.

172. Die Bestimmung der Phosphorsäure in Aschen lässt sich nun mit der titrirten Uranlösung schnell ausführen, falls die Lösung der Asche frei von Eisenoxyd ist. Enthält aber die Asche Eisenoxyd, so neutralisirt man, falls nicht mehr Eisenoxyd da ist als die Phosphorsäure zu sättigen vermag (vergl. §. 165. 1.), die freie Salzsäure fast durch Ammoniak, fügt $^1/_{10}$ ihres Volumens von der obigen Lösung von Essigsäure und essigsaurem Natron hinzu, filtrirt den flockigen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ab, wäscht aus, trocknet den Niederschlag und bestimmt das phosphorsaure Eisenoxyd nach dem im vorigen Paragraphen angegebenen Verfahren. Das Filtrat durch Abdampfen ungefähr auf das frühere Volumen concentrirt titrirt man dann mit der Uranlösung.

Ist in der Asche mehr Eisenoxyd als die Phosphorsäure zu sättigen vermag (vergl. §. 165. 2.), so ist das Eisen zunächst von der Phosphorsäure zu trennen, nach Ausfällung und Abfiltriren des Schwefeleisens das Filtrat mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, zur Trockne einzudampfen, der Rückstand zu glühen, nach dem Erkalten wieder in Wasser zu lösen und nun nach Zusatz von $^1/_{10}$ Volumen der Essigsäure- und essigsauren Natron-Lösung mit Uranlösung zu titriren. Der Wasserauszug einer Asche kann

stets ohne weitere Vorbereitung mit Essigsäuremischung versetzt und mit Uranlösung titrirt werden.

Diese Titrirung wird ganz in der nämlichen Weise ausgeführt, wie es oben zur Titerstellung der Uranlösung angegeben ist. Man stellt die zu titrirende Flüssigkeit nach dem Mischen mit $^1/_{10}$ Volumen Essigsäuremischung aufs Wasserbad, erhitzt dieses, lässt Uranlösung aus einer damit gefüllten Bürette zu der Flüssigkeit in kleinen Portionen einfliessen, so lange man eine weitere Vermehrung des Niederschlags dabei zu erkennen vermag; ist dies nicht mehr deutlich zu unterscheiden, so bringt man nach gutem Umrühren einen Tropfen der Mischung auf einen Porcellanteller und lässt von der Seite einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzutreten, fliessen die Tropfen zusammen ohne dass sich Braunfärbung zeigt, so kann man wieder eine kleine Portion Uranlösung in die zu titrirende Flüssigkeit einfliessen lassen, umrühren und nun abermals in der angegebenen Weise mit Ferrocyankaliumlösung prüfen u. s. w., bis endlich der Tropfen auf Porcellan mit Ferrocyankalium eine braune Färbung erhält. Man liest dann ab, wie viel Uranlösung verbraucht ist und erhält durch das Product der Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter mit 5 das Gewicht von PO_5 in Milligrammen, welches sich in der Flüssigkeit befindet, deren Titrirung man ausgeführt hat.

Man versäume nicht, noch ein Paar Minuten auf dem Wasserbade zu erhitzen und dann abermals die Mischung in der angegebenen Weise mit Ferrocyankalium zu prüfen; ist jetzt die Braunfärbung zu stark, so wiederholt man die Titrirung mit einer neuen Portion der Aschelösung unter vorsichtigerem Zusatz der Uranlösung.

So umständlich die angegebenen Vorbereitungen zur Titrirung der Phosphorsäure in Aschen mit Uranlösung zu sein scheinen, erfordern sie doch einerseits nicht viel Zeit und dann ist die Titrirung selbst sehr schnell ausführbar; sie ist auch hinreichend genau. Ganz besonders ist diese Methode zu empfehlen, wenn ganze Reihen von Phosphorsäurebestimmungen in Aschen auszuführen sind. Die Vorbereitungen werden eigentlich allein umständlich in der Blutasche wegen der Anwesenheit von viel Eisenoxyd, in bei Weitem den meisten Aschen ist die Quantität des Eisenoxyds so gering, z. B. des Harns, dass man die ganze Phosphorsäure der Asche ohne vorherige Trennung des phosphorsauren Eisenoxyd mit nicht bemerkbarem Fehler durch Titrirung bestimmen kann. Man verwendet zweckmässig zur Titrirung der Phosphorsäure eine Lösung, welche $^1/_4$ bis $^1/_2$ grm. Asche enthält, doch lässt sich darüber natürlich nichts völlig allgemein vorschreiben.

Die von Liebig zuerst empfohlene Titrirung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid steht der obigen mit Uranlösung weit an Genauigkeit nach und ist auch nur für ganz specielle Zwecke angegeben.

Bestimmung des Eisengehaltes der Aschen.

173. Ist der Eisengehalt der Asche, welche zu untersuchen ist, so unbedeutend, dass die vorhandene Phosphorsäure das Eisenoxyd zu sättigen vermag und daher die salzsaure Lösung der Asche mit Ammoniak einen weissen Niederschlag giebt, so ist es am zweckmässigsten, das in Essigsäure unlösliche phosphorsaure Eisenoxyd von den übrigen Phosphaten durch diese Säure getrennt, auf einem Filterchen zu sammeln, zu trocknen, zu glühen und aus dem Gewichte dieses Niederschlags das Eisen zu berechnen. Der Niederschlag unter den angegebenen Verhälnissen erhalten besitzt stets die Zusammensetzung PFe_2O_8 und enthält hiernach 52,98 pCt. Fe_2O_3 oder 37,09 pCt. Fe. In dieser Weise bestimmt man am Einfachsten und hinreichend genau das Eisen in der Asche von Harn, Serum, Transsudaten, Secreten, vergl. §. 170.

Ist dagegen der durch Ammoniak in der salzsauren Lösung der Asche erhaltene Niederschlag röthlich gefärbt, also relativ zur Phosphorsäure mehr Eisen vorhanden als der Formel PFe_2O_8 entspricht, z. B. in der Asche des Blutes oder der bluthaltigen Organe, so bestimmt man den Eisengehalt am Bequemsten durch Titrirung mit Uebermangansäure nach dem folgenden Paragraphen.

Statt dessen kann man auch, wie es der qualitative in §. 165. 2. beschriebene Gang vorschreibt, das Eisen von Kalk, Magnesia, Mangan,Phosphorsäure trennen; man erhält es dann als Schwefeleisenniederschlag. Man wäscht diesen Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und hält während des Auswaschens den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt, löst darauf den Niederschlag in verdünnter Salzsäure, kocht die Lösung mit starker Salpetersäure, bis sie gelb und klar geworden ist, filtrirt durch ein aschefreies Filter ausgeschiedenen Schwefel ab, und fällt im Filtrate durch überschüssiges Ammoniak das Eisenoxydhydrat. Digerirt man die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich das Oxydhydrat gut flockig aus, man sammelt es auf kleinem aschefreien Filter, trocknet letzteres mit dem Niederschlage, glüht heftig bei Luftzutritt und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Im gewogenen Eisenoxyd ist 0,7 des Gewichts Eisen enthalten.

Volumetrische Bestimmung des Eisens mit Uebermangansäure.

174. Eisenoxydulsalze werden durch Uebermangansäure in Eisenoxydsalze umgewandelt, während die Uebermangansäure selbst

in der sauren Lösung in Manganoxydulsalz übergeht. Hat man nun in einer Flüssigkeit keine anderen leicht oxydirbaren Substanzen, so kann man alles Eisen in Oxydulsalz durch Reduction überführen, dann mit einer Uebermangansäurelösung von bekanntem Gehalte das Oxydul in Oxyd überführen und aus der Quantität der verbrauchten Uebermangansäurelösung berechnen, wie viel Eisen die Asche enthält.

Zu dieser Titrirung ist 1. zunächst eine Bürette mit Glashahn oder eine Chamäleonbürette, wie sie Mohr in seinem Lehrbuch der Titrirmethode beschreibt*) erforderlich, 2. eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali, 3. Ferrocyankalium, 4. reines eisenfreies Zink oder schwefeligsaures Natron.

Zur Anfertigung der titrirten Manganlösung kocht man grünes mangansaures Kali mit kleinen Portionen Wasser aus, lässt absitzen und filtrirt durch einen ausgeglühten Asbestpfropf, der im Trichter steckt, in die Flasche, in welcher die Lösung aufbewahrt werden soll. Jede Berührung der Lösung mit organischen Stoffen auch mit Papier, Kork ist zu vermeiden.

Statt dessen ist es einfacher, das käufliche krystallisirte übermangansaure Kali in Wasser zu lösen. Zur Bestimmung des Gehaltes der Lösung an Uebermangansäure löst man 7,543 grm. krystallisirtes aber trocknes Ferrocyankalium in Wasser auf und verdünnt diese Lösung zum Liter, schüttelt gut um und lässt von dieser Lösung 10 Ccm. in einen Glaskolben fliessen, der für das Niveau von 60 Ccm. Flüssigkeit eine Marke, aber mindestens doppelt so grossen Inhalt hat, fügt 50 Ccm. Wasser hinzu und säuert die Mischung mit reiner Salzsäure an.

Dann füllt man die oben beschriebene Chamäleon- oder Glashahnbürette mit der Lösung von übermangansaurem Kali bis zum 0-Strich und lässt nun aus derselben diese Lösung in kleinen Portionen so lange zu der Ferrocyankaliumlösung fliessen, bis auch nach gutem Umschütteln die Rosafärbung der Lösung nicht verschwindet**). Man liest nun ab, wie viel von der Lösung hierzu verbraucht ist; die verbrauchte Quantität entspricht 10 Milligr. Eisen.

Um nun mit der titrirten Lösung von übermangansaurem Kali in Aschen den Eisengehalt zu bestimmen, löst man die gewogene Portion der Asche in verdünnter Salzsäure, (oder misst von der

*) Diese Büretten haben die Einrichtung der Spritzflaschen, nur statt der Flasche eine graduirte unten geschlossene Röhre.

**) Nach einiger Zeit verschwindet diese Rothfärbung; doch ist dies dann keine Wirkung des Ferrocyankalium mehr.

Lösung einen bestimmten Theil ab) bringt die Lösung in den obigen Kolben, fügt etwas Zink oder schwefeligsaures Natron hinzu und erhitzt zum Kochen. Ist der Geruch nach schwefeliger Säure völlig verschwunden, oder das Zink vollkommen gelöst und die Flüssigkeit völlig farblos, so kann man zur Titrirung schreiten, ist auch nur schwache gelbliche Färbung vorhanden, so ist nochmals mit etwas Zink oder schwefeligsaurem Natron in der angegebenen Weise zu behandeln. Zu der dann völlig erkalteten reducirten Aschenlösung fügt man nun Wasser, bis das Volumen der Mischung 50 Ccm. beträgt, lässt dann die titrirte Manganlösung in kleinen Portionen zufliessen, bis nach gutem Umschütteln die Rosafärbung bleibend wird und berechnet jetzt aus der verbrauchten Titrirflüssigkeit die Quantität des Eisens, welche die Asche enthält.

Wenn alle gegebenen Vorschriften eingehalten werden und der Titer der Uebermangansäurelösung kurz vor der Titrirung bestimmt war, so ist die Bestimmung genau; die geringsten Abweichungen können enorme Fehler veranlassen. Die Rosafärbung der Flüssigkeit, welche als Endreaction bleibend erscheint, sieht man am Besten, wenn man durch die Flüssigkeit nach einer weissen Fläche sieht.

Bestimmung des Mangan und der Kieselsäure.

175. Der Gehalt thierischer Aschen an Mangan ist meist zu unbedeutend, als dass er ohne Verwendung sehr grosser Aschemengen irgend genau bestimmt werden könnte. Hat man das Mangan entsprechend dem §. 165. 2. angegebenen Verfahren als Schwefelmangan gefällt, den Niederschlag auf kleinem Filter gesammelt oder besser durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen, so bringt man ihn am Besten in ein Tiegelchen, trocknet und glüht bis zur völligen Veraschung des Filters. Nach dem Erkalten bestreut man die geglühte Masse mit etwas reinem Schwefelpulver, bedeckt den Tiegel mit einem in seiner Mitte durchbohrten Deckel, führt durch dies Loch die rechtwinklig umgebogene Spitze einer Glasröhre ein, die in den Tiegel hinabragend doch noch in genügendem Abstande von der Substanz am Boden des Tiegels sich befindet, leitet durch diese Röhre getrocknetes Wasserstoffgas, welches man aus Zink und verdünnter Schwefelsäure bereitet und in einem Rohre mit Chlorcalcium oder besser Natronkalk gefüllt trocknet, erhitzt, wenn die Entwickelung einige Zeit im Gange ist, den Tiegel zum leb-

haftesten Glühen, so dass aller überschüssiger Schwefel entfernt wird, lässt im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Das Mangan wird bei diesem Verfahren in Mangansulfür verwandelt.*)

Um die Kieselsäure in organischen Stoffen zu bestimmen, ist das Veraschen derselben in Platingefässen vorzunehmen und möglicht vollständig die Kohle durch Glühen zu entfernen. Man übergiesst dann die Asche mit Salzsäure und digerirt bis zur Lösung, verdampft zur Trockne und erhitzt auf dem Sandbade über 100°, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, digerirt den Rückstand mit Salzsäure auf dem Wasserbade einige Zeit, verdünnt dann mit Wasser und bringt die allein ungelöst bleibende Kieselsäure auf ein kleines Filter, wäscht gut aus, trocknet, glüht und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure.

Bestimmung der Kohlensäure.

176. In den Aschen der meisten Organe oder Flüssigkeiten höherer Thiere findet sich nur so wenig Kohlensäure, dass die Bestimmung schwer gelingt, nur die Knochen und Concremente machen eine Ausnahme hiervon. Für alle derartige Aschenuntersuchungen eignet sich, wenn die Quantität der Kohlensäure nicht zu unbedeutend ist, die Methode von Mulder in der von Fresenius angegebenen Modification**) am Besten; sehr kleine Mengen von Kohlensäure werden noch am Zweckmässigsten nach der Pettenkofer'schen Methode bestimmt.

Das von Fresenius modificirte Mulder'sche Verfahren erfordert den in der Abbildung (auf der folgenden Seite) dargestellten Apparat.

Der etwa 300 Ccm. fassende Kolben c ist mit einem doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen geschlossen, durch denselben geht die Röhre **dd** bis nahe zum Boden des Kolben. An das andere Ende des Rohres kann mittelst eines Kautschukrohres das Trichterchen **b** oder die Röhre **a**, welche mit Aetzkali- oder Natronkalkstücken gefüllt ist, angefügt werden. Durch die andere Bohrung des Stopfen geht eine rechtwinklig gebogene Röhre zur Anfügung der Uröhre **h**, letztere enthält in dem dem Kolben zugekehrten Schenkel Stücke von Chlorcalcium, im andern Schenkel Bimsteinstücke, welche mit entwässertem Kupfervitriol imprägnirt und über-

*) H. Rose in Pogg. Ann. Bd. 110. S. 122.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 1. Heft 2. u. Fresenius Anleit. z. quant. chem. Analyse 5. Aufl. S. 367.

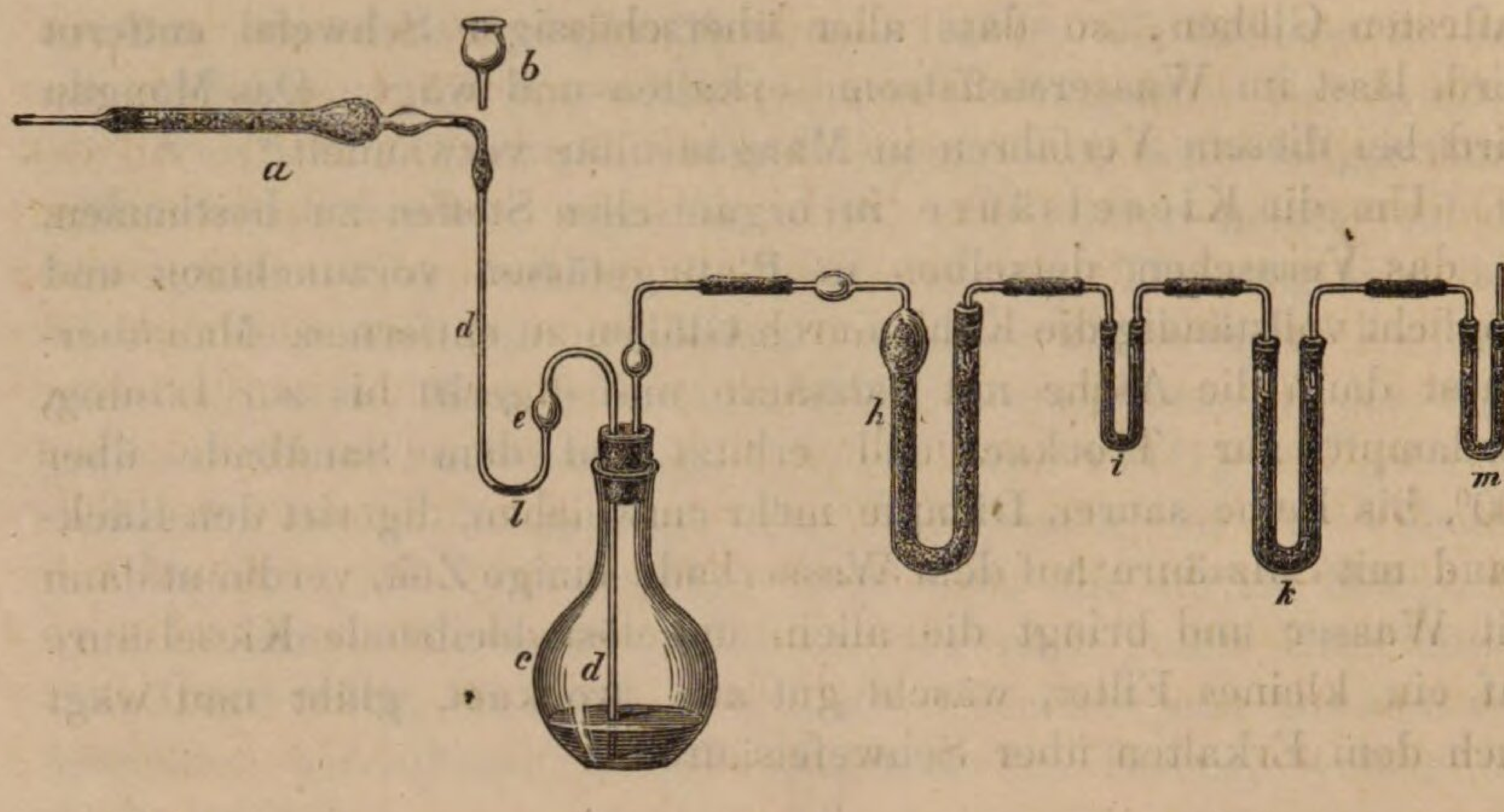


Fig. 6.

zogen sind*). Das daran gefügte Röhrchen **i** enthält Glasstückchen, die mit 6—8 Tropfen Schwefelsäure befeuchtet sind und durch Asbestpfropfen oben von dem Korke entfernt gehalten werden. Die Uröhre **k** ist zu $^7/_8$ mit etwa 20 grm. grobkörnigem Natronkalk gefüllt, das letzte $^1/_8$ enthält grobkörniges Chlorcalcium. Im Röhrchen **m** endlich befinden sich im innern Schenkel Chlorcalciumstückchen, im äusseren Natronkalk. Die Stopfen der Röhren **ikm** sind mit Siegellack zu überziehen.

Die Bestimmung der einzelnen Theile des Apparates wird sich aus dem Folgenden ergeben: Wenn man den Kohlensäuregehalt einer Asche (gepulverte Knochen oder Concremente können auf gleiche Weise geprüft werden) bestimmen will, bringt man die trocken gewogene Substanz in den Kolben **c**, fügt etwas Wasser hinzu, wägt dann die an den Enden mit Glasstäbchen und Kautschukröhrchen verschlossenen Röhren **i** und **k** zusammen. Man stellt dann den Kolben auf ein Drahtnetz, hängt die Röhre **a** an den Enden verschlossen an einem Halter auf, ebenso die übrigen Röhren und verbindet dieselben in der angegebenen Reihenfolge mit einander. Das Trichterchen **b** wird nun mit der Röhre **d** verbunden und durch dasselbe zunächst einige wenige Tropfen Quecksilber zum Verschluss bei **l** eingegossen. Auf das Quecksilber giesst man etwas gewöhnliche mit dem gleichen Volumen Wasser

*) Zur Anfertigung dieses Präparats kocht man die Bimsteinstücke in concentrirter Kupfervitriollösung, bis alle Luft aus ihnen entwichen ist; trocknet und erhitzt sie dann bis zur völligen Entwässerung des Kupfervitriols.

verdünnte Salzsäure und indem man gelinde an **n** saugt, lässt man eine kleine Portion Salzsäure durch die Röhre **d** in den Kolben treten (in der Kugel **e** bleibt das Quecksilber zurück). An dem Durchstreichen der Gase durch die Schwefelsäure im Röhrchen **i** beobachtet man die Geschwindigkeit der Kohlensäureentwickelung im Kolben, lässt sie nach, so saugt man wieder bei **n** bis eine weitere Portion Säure in den Kolben übergetreten ist, beobachtet die erfolgende Gasentwickelung u. s. w., bis neue Portion Säure im Kolben keine Wirkung mehr zeigt. Man füllt dann die Röhre **d** durch **b** mehrmals mit heissem Wasser, um die in **d** und **e** befindliche Säure überzutreiben, nimmt dann **b** ab und verbindet **d** mit **a**, erhitzt darauf allmählich den Inhalt von **c** zum gelinden Sieden und erhält dabei so lange, bis die vordere Kugel an **h** heiss geworden ist und saugt nun durch einen bei **n** angefügten Aspirator langsam das etwa 6fache Volumen vom Kolben **c** Luft durch **d d** u. s. w. durch den ganzen Apparat im gleichmässigen Strome. Sofort wird dann **c** von **h** getrennt und unmittelbar nach dem Erkalten die Röhre **i** und **k** mit ihren Glasstäbchen wieder geschlossen zusammen gewogen.

Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Kohlensäuregehalte der in den Kolhen **a** gebrachten Substanz.

Die Röhren **i** und **k** besonders das letztere kann gut verschlossen aufbewahrt ohne neue Füllung zu mehreren Versuchen dienen.

Die Bestimmung der Kohlensäure der Aschen mittelst des FRESENIUS WILL'schen Apparates oder einer seiner zahlreichen Abänderungen ist meist weniger umständlich als das MULDER'sche Verfahren aber aus verschiedenen Gründen weniger genau; über die Ausführung dieser Bestimmung vergl. FRESENIUS Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 364. Der zu dieser Bestimmung dienende Apparat ist unten in §. 203. Fig. 7. abgebildet.

Untersuchung des Harns.

Bestandtheile des Harns im normalen und pathologischen Zustande.

177. Mit Ausnahme der Vögel und der beschuppten Amphibien ist der Harn der sämmtlichen Wirbelthiere und ebenso der

des Menschen im Wesentlichen eine Lösung von Harnstoff und anorganischen Stoffen, unter denen das Chlornatrium am Meisten vorherrscht. Bei einer nicht unbedeutenden Anzahl von Pflanzenfressern, besonders Säugethieren, enthält der Harn neben Harnstoff noch reichliche Quantitäten von Hippursäure, die bei Menschen und Fleischfressern entweder ganz fehlt oder nur in Spuren angetroffen wird; bei Vögeln und beschuppten Amphibien stellt der Harn einen Brei von harnsauren Salzen dar und der Harnstoff fehlt darin meist ganz. Neben den reichlich enthaltenen genannten Stoffen finden sich im Harne des Menschen und der Säugethiere, soweit bis jetzt derselbe hinreichend untersucht ist, noch geringe Quantitäten von Milchsäure, Kreatinin, Xanthin, Traubenzucker, Indican, eines oder mehrerer den Harn gelb färbender Stoffe, die noch nicht näher bekannt sind, und etwas Schleim; von anorganischen Stoffen enthält der Harn ausser Chlornatrium noch die Phosphate von Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und schwefelsaurem Alkali als constante Bestandtheile, seltener und nur bei Pflanzennahrung auch kohlensauren Kalk. Ammoniaksalze fehlen wie es scheint im Harne nie ganz, doch ist im normalen Zustande ihre Quantität nur sehr gering. Während des Fötalzustandes scheiden Menschen und Rinder, ebenso wie einige Tage nach der Geburt, Allantoïn im Harne aus. Ausser diesen normalen Bestandtheilen kann der Harn in Krankheiten noch folgende Stoffe enthalten: Albumin, Caseïn, Fibrin, Methämoglobin oder Haematin, Gallenfarbstoffe, Gallensäuren, Leucin, Tyrosin, Cystin, Inosit, Fette, Myelin.

Der normale und auch die meisten pathologischen Harne erhalten sich in reinen Gefässen bei kühler Temperatur mehrere Tage ziemlich unverändert, wenn nicht Fermente (Vibrionen etc.) hineingelangen.

Allgemeine Eigenschaften des Harns.

Geruch, Klarheit, Fluorescenz, Consistenz, spec. Gewicht.

178. Der Geruch des Harns von Menschen und Thieren ist noch nicht auf bestimmte chemische Stoffe zurückgeführt. Nachdem die Zersetzung des Harns durch Fäulniss begonnen hat, erhält der Harn stets einen deutlich ammoniakalischen Geruch, weil das durch Zersetzung des Harnstoffs entstehende kohlensaure Ammoniak Aetzammoniak entweichen lässt.

Der frisch gelassene normale Harn von Menschen und fleischfressenden Säugethieren erscheint klar und durchsichtig, setzt aber doch nach kürzerem oder längerem Stehen ein Wölkchen von Schleim ab, in dem sich häufig bald einzelne mikroskopische Octaëder von oxalsaurem Kalke einfinden. Ist der Harn getrübt, so lässt man ihn einige Stunden am Besten in einem Spitzgläschen an einem kühlen Orte stehen, giesst dann vom Sedimente ab und prüft Sediment und die nöthigenfalls noch filtrirte Flüssigkeit getrennt. Hinsichtlich der Sedimente vergl. §. 206. und die folgenden Paragraphen.

Der Harn von Pflanzenfressern ist meist mehr oder weniger trübe durch Niederschläge von oxalsaurem oder kohlensaurem Kalke und Schleim.

Ausser der geringen Trübung, welche die suspendirten schleimigen Massen auch im normalen Harne erzeugen, zeigt der Harn von Menschen und Säugethieren meist auch eine bemerkbare wahre weissliche Fluorescenz; man weiss jedoch nicht, durch welche Stoffe dieselbe bewirkt wird. Hinsichtlich der Untersuchung in dieser Richtung vergl. §. 23.

Die Consistenz des Harns von Menschen und den meisten Säugethieren ist die einer gut tropfbaren Flüssigkeit; er besitzt weder Zähigkeit noch Klebrigkeit, pathologisch wird der Harn zuweilen gallertig durch reichliche Schleimbeimengung mit oder ohne Albumingehalt bei Blasencatarrhen. Eine eigenthümlich zähe, schleimige Beschaffenheit zeigt häufig bei völliger Klarheit der Pferdeharn, so dass er beim Ausfliessen aus einem Gefässe sich in langen Fäden hinabzieht. Beim Kochen wird dieser Harn getrübt unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk und büsst dabei viel von seiner Zähigkeit ein. Dieser Pferdeharn enthält viel Schleim, ebenso wie der menschliche Harn bei Blasencatarrh.

Mit Luft geschüttelt bildet der normale menschliche Harn Schaum, der in der Ruhe bald wieder verschwindet, ist der Harn dagegen eiweisshaltig oder enthält er viel Schleim, so bildet sich beim Schütteln ein feinblasiger langbleibender Schaum.

Das spec. Gewicht des Harns, welches stets am Einfachsten mittelst des Aräometers geprüft wird, schwankt bei menschlichen Harnen zwischen 1,000 und 1,050; Hundeharn kann bis über 1,060 spec. Gewicht haben; das durchschnittliche spec. Gewicht des menschlichen Harn mag etwa 1,014 betragen. Zeigt ein Harn sehr hohes spec. Gewicht, so ist Meliturie zu vermuthen, ist dagegen diese Krankheit nicht vorhanden, so zeigt das spec. Gewicht im

Ganzen Steigen und Fallen mit dem Harnstoffgehalt des Harns und besonders mit dem Gehalte an Chlornatrium.

Farbe des Harns.

179. Ein mehr oder weniger gesättigtes Gelb ist die Farbe des normalen Harns von Menschen und fast allen Thieren, soweit dieselben überhaupt flüssigen Harn liefern; Pferde- und Rinder-Harn ist fast immer dunkler bräunlich gefärbt.

Eine sehr blasse Färbung zeigt der menschliche Harn bei grosser Verdünnung (gewiss von viel Flüssigkeit) Diabetes, Chlorose und Hydrämie, chronischen Rückenmarkskrankheiten. Auch wird der Harn durch Zersetzung dunkler gefärbt.

Eine dunkle bräunliche bis schwarze Farbe des Harns kann bedingt sein durch reichlichen Gehalt an normalen Harnfarbstoffen (dies findet hauptsächlich statt bei starker Concentration des Harns, bei Leberkrankheiten, Icterus, Wechselfieber, besonders aber bei melanotischen Carcinomen, aber auch ein ganz normal gelb gefärbter Harn wird beim Stehen dunkler obwohl höchstens hellbraun gefärbt.

Auch durch Gallenfarbstoffe, durch Methämoglobin oder Haematin (Vergiftung mit Arsenwasserstoff, Haematurie der Rinder) kann sehr dunkele Färbung des Harns bedingt sein, und endlich können gerbstoffhaltige Medicamente braune Färbung hervorrufen. Beim Eindampfen in der Hitze wird die Farbe des Harns meist dunkler wahrscheinlich durch Zersetzung von Indican und Zucker.

Rothe Farbe bekommt der Harn oft in Digestionsstörungen und fieberhaften Krankheiten. Diese Rothfärbung der Flüssigkeit ist aber wohl zu unterscheiden von einer durch mikroskopische Untersuchung der Sedimente leicht zu entdeckenden Rothfärbung des Harns durch Blutkörperchen.

Auch durch Chrysophansäure (Rhabarber, Sennesblätter) in verabreichten Medicamenten wird der Harn mehrere Tage nachher roth gefärbt, wenn er alkalisch ist; er wird aber in diesem Falle sofort goldgelb, auf Zusatz überschüssiger Säure und diese Veränderung der Farbe tritt nicht ein, wenn die Röthe durch die §. 131. beschriebenen Farbstoffe bewirkt ist.

Eine gelbgrüne oder grüne Färbung zeigt der Harn oft bei Gelbsucht wegen Gehalt an Gallenfarbstoffen.

Eine blaue Färbung auch blaues Häutchen oder Sediment von dieser Farbe wird im Harne wohl nur durch Bildung von Indigo aus Indican erzeugt; der frische Harn zeigt nie diese Färbung.

Zur relativen Feststellung des Gehaltes der Harne an Harnfarbstoff hat VOGEL*) ein Verfahren angegeben, das jedoch so lange noch ziemlich nutzlos erscheinen muss, bis man etwas über die normalen färbenden Bestandtheile des Harns weiss.

Zur Vergleichung zweier Harne hinsichtlich der Farbe kann man sich am Besten der Glaskästchen bedienen, wie sie §. 225. beschrieben sind. Durch Verdünnung eines gemessenen Volumen von dunklerem Harne mit gemessenen Wassermengen aus einer Bürette, bis der so verdünnte Harn in gleicher Dicke der Schicht im durchfallenden Lichte betrachtet dem andern Harne an Farbenintensität gleich geworden ist, kann man bei gleicher Durchsichtigkeit beider Harne einen Ausdruck für die Sättigung ihrer Farbe erhalten.

Reaction des Harns.

180. Die Reaction des Harns ist im Ganzen abhängig von der Nahrung, sie ist sauer bei Menschen und Thieren während des Hungerzustandes und bei Fleischkost, neutral oder alkalisch bei vegetabilischer Nahrung. Der frisch gelassene Harn von Menschen und Fleischfressern verdankt die saure Reaction, so lange er frisch ist, allein seinem Gehalte an saurem phosphorsauren Alkali. Beim Stehen wird der Harn, wie es scheint in Folge der Einwirkung eines besonderen Fermentes, stärker und stärker sauer, während zugleich, wie oben erwähnt ist, die Färbung dunkler wird, sich Schleim und oft auch Harnsäure ausscheidet. Dieselbe Zunahme der sauren Reaction zeigt der Harn von Fieberkranken und oft in noch viel höherem Maasse. Es bildet sich bei dieser Gährung freie Säure, die in Alkohol löslich ist.

Wenn man sich überzeugen will, ob die saure Reaction eines Harns ausser dem sauren Phosphat noch von freien nicht flüchtigen organischen Säuren bewirkt wird, fällt man den Harn mit einem grossen Ueberschuss von Alkohol, filtrirt, verdampft bei mässiger Erhitzung in flacher Schale auf dem Wasserbade zum sehr kleinen Volumen, fällt nochmals mit absolutem Alkohol und prüft das wieder verdunstete Filtrat mit Lackmus. Die Untersuchung auf flüchtige fette Säuren im Harne wird nach dem §. 70. angegebenen Verfahren ausgeführt. Rührt die saure Reaction des Harns nur von sauren Phosphaten her, so nimmt der Alkoholextract keine

*) NEUBAUER und VOGEL Anl. z. Anal. des Harns 4. Aufl. S. 125.

saure Reaction an, während der durch den Alkohol gefälllte Niederschlag mit Wasser befeuchtet intensiv saure Reaction zeigt.

Alkalische Reaction des Harns kann bewirkt sein durch phosphorsaures Natron ($PHNa_2O_8$) oder kohlensaures Natron oder Ammoniak. Ist letzteres die Ursache, so bläuet sich ein über dem Harne aufgehängter, vorher angefeuchteter rother Lackmuspapierstreifen binnen kurzer Zeit, ist dagegen kohlensaures Natron die Ursache, so giebt der durch Abdampfen stark concentrirte (und wenn ein Niederschlag sich gebildet hat, filtrirte) Harn mit Salzsäure Aufschäumen durch Entweichen von Kohlensäure.

Zur Bestimmung des Säuregrades vom Harne kann man sich einer titrirten sehr verdünnten Natronlauge bedienen, die man zu einem gemessenen Volumen Harn so lange aus einer Bürette zufliessen lässt, bis Lakmuspapier durch das Gemisch gerade violett gefärbt erscheint.

Eine solche verdünnte Natronlauge erhält man entweder sehr einfach dadurch, dass man die Mohr'sche Normalnatronlauge, von welcher 1 Ccm. 0,031 grm. NaO entspricht (vergl. §. 183. Anmerkung), auf $^1/_{10}$ ihrer Concentration verdünnt und somit eine Lauge erhält, von der 1 Ccm. 0,0031 grm. NaO entspricht (da diese Normalnatronlauge zu vielen anderen Zwecken gebraucht wird, ist sie in den Laboratorien meist vorräthig), oder man löst 10 grm. reine trockne Krystalle von Oxalsäure in Wasser, verdünnt zu einem Liter Lösung und fertigt sich nun eine verdünnte Natronlauge an, von welcher 10 Ccm. gerade 10 Ccm. dieser Oxalsäure neutralisiren, so dass einige Tropfen zugefügter Lakmustinctur oder besser Blauholztinctur gerade violett gefärbt werden.

Um nun die Bestimmung des Säuregrades eines Harns auszuführen, misst man von demselben 100 Ccm. in ein Becherglas ab und lässt aus einer Bürette die Natronlauge zufliessen, bis Lakmuspapier durch die Mischung weder blau noch roth sondern violett gefärbt wird. Die Prüfung mit Lakmuspapier ist dem Zusatz der Tinctur vorzuziehen, weil die gelbe Farbe des Harns die Genauigkeit der Unterscheidung des bei der Neutralität eintretenden Farbenwechsels erheblich beeinträchtigt und überhaupt die Beobachtung der Aenderung der Farbe auf weissem Papier sicherer ist.

Bestimmung der festen Stoffe des Harns.

181. Wenn man Harn auf dem Wasserbade verdunstet, so erhält man einen syrupartigen Rückstand, der nie völlig trocknet und fortdauernd Spuren von Ammoniak enwickelt. Die Ursache der Ammoniakentwicklung ist die Einwirkung des sauren Natronphosphats auf den Harnstoff in sehr concentrirter Lö-

sung; der Harnstoff wird nämlich beim starken Eindampfen der wässrigen Lösung durch dies Salz zerlegt zu Kohlensäure und Ammoniak, Ammoniak verbindet sich mit dem Phosphat zu $PNa(NH_4)_2O_8$, aber diese Verbindung zerlegt sich fortwährend wieder bei 100^0 unter Entwickelung von Ammoniak.

Um nun trotz dieser unvermeidlichen Zersetzung eine Vorstellung vom trocknen Rückstande des Harns zu erhalten, hat Neubauer folgende Methode angewendet*): Durch ein cylindrisches aus Blech gefertigtes Wasserbad geht in der Mitte senkrecht zur Axe des Cylinders ein Blechrohr von $2^1/_2$ — 3 Cm. Durchmesser, in welches ein Glasrohr eingeschoben werden kann, in dem sich wieder ein Porcellanschiffchen befindet. Das Porcellanschiffchen ist zu $^2/_3$ mit nicht zu kleinen Glassplittern gefüllt, und ist etwa 7 — 8 Cm. lang und 1,4 Cm. breit. Die Glasröhre, in dem sich das Schiffchen befindet, ist am einen Ende zu einer feineren längeren Röhre ausgezogen, die rechtwinklig gekrümmt nach abwärts durch den doppelt durchbohrten Kork in einen Kolben, der ein abgemessenes Volumen titrirter Schwefelsäure enthält, geht und unter dem Niveau der Säure mündet; in die andere Bohrung des Korkes ist ein Glasröhrchen, welches den Luftraum im Kolben mit einem Aspirator verbindet, eingefügt. Das andere Ende der Glasröhre, welche das Porcellanschiffchen enthält, ist durch einen Kork verschlossen, in welchem eine mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre eingesteckt ist.

Man trocknet zunächst das Porcellanschiffchen mit den Glasstücken und wägt es in einer Röhre, die mit einen mit Steinöl überzogenen Korke verschlossen ist, lässt dann genau 2 Ccm. Harn aus einer feinen Pipette in das Schiffchen fliessen, schiebt dies in die oben beschriebene am einen Ende ausgezogene Röhre, verschliesst letztere, heizt das Wasserbad und lässt einen mässigen Luftstrom etwa 3 Stunden erst durch das Chlorcalciumrohr, dann über das Schiffchen mit Harn, von da durch das Kölbchen mit titrirter Säure hindurchgehen, wägt darauf wieder das Schiffchen mit dem Harnrückstand in demselben Glasrohre, in dem es vor der Einbringung des Harns gewogen war. Man spült nun das Glasrohr, in welchem das Schiffchen erhitzt wurde mit Wasser aus und lässt dies Spülwasser in das Kölbchen mit Schwefelsäure einfliessen, nimmt dann dies Kölbchen ab, fügt etwas Lackmuslösung zur enthaltenen Schwefelsäure bestimmt mit einer sehr verdünnten Natronlauge, wie viel Schwefelsäure während des Trocknens durch Ammoniak neutralisirt ist und berechnet hieraus die Menge des zersetzten Harnstoffes. Der im Schiffchen gewogene feste Rückstand des Harns addirt zur Quantität von Harnstoff, welche dem in der titrirten Schwefelsäure gefundenen Ammoniak entspricht, giebt dann den wirklichen Ausdruck für das Gewicht der in 2 Ccm. Harn gelösten Stoffe.

Da es im Ganzen selten von Belang ist, zu wissen, wie viel Wasser und wie viel feste Stofle ein Harn enthält, möge diese kurze Darstellung der umständlichen Methode genügen, deren genauere Beschreibung in der Anleitung von Neubauer und Vogel zu finden ist.

Aufsuchung der einzelnen anorganischen Stoffe im Harn ohne vorhergehende Veraschung.

182. Die Untersuchung auf die einzelnen feuerbeständigen anorganischen Stoffe kann in vielen Fällen ohne weitere Vorbereitun-

*) Neubauer u. Vogel Anleitung u. s. w. 4. Aufl. S. 121.

gen im frischen Harn vorgenommen werden. Enthält der Harn Albumin oder Methämoglobin, so werden diese Stoffe vorher durch Kochen unter Zusatz von etwas Essigsäure entfernt und nun das Filtrat untersucht. Bei dieser Behandlung bleiben aber phosphorsaure Erden und Eisenoxyd im Coagulum und können nur nach Veraschung desselben aufgefunden werden.

Der qualitative Nachweis von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Kalk u. s. w. kann dann in der §. 164. und 165. geschilderten Weise ausgeführt werden, nur hat man sich bei den meisten der erhaltenen Niederschläge zu vergewissern (durch Glühen derselben auf Platinblech), ob sie nicht Harnsäure, harnsaures Ammoniak, Hippursäure, Schleim enthalten.

Speciell das Verhältniss der Phosphorsäure zu den Basen kann man dadurch ermitteln, dass man den Harn mit Aetzammoniak fällt, phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Magnesia-Ammoniak werden gefällt, diejenige Portion Phosphorsäure, welche durch diese Basen nicht gesättigt ist, bleibt in Lösung und kann nach Abfiltriren jener Niederschläge im Filtrate durch Zusatz von ammoniakalischer Magnesialösung gefällt werden.

Auf Kalium prüft man den Harn durch Fällung mit Platinchlorid unter Zusatz von Alkohol und Untersuchung des durch Filtration oder Abgiessen getrennten Niederschlags mit dem Spectralapparate. Der Niederschlag enthält nämlich stets Ammoniak und seine Entstehung im Harne ist also für sich allein kein genügender Nachweis des Kalium, vergl. folgenden Paragraphen.

Natrium enthält jeder Harn, dagegen fehlt in pathologischen Harnen öfter das Chlor. Giebt ein Harn mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, so ist er frei von Chlor.

Untersuchung des Harns auf Ammoniak und quantitative Bestimmung desselben.

183. Enthält ein Harn frisch gelassen bereits Krystalle von phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak, so ist nicht daran zu zweifeln, dass er reich an Ammoniak ist; dasselbe ist dann auch durch den Geruch nachzuweisen, und der Harn entwickelt mit Säure gemischt reichlich Kohlensäure. Ein solcher Harn wird aber nur dann entleert, wenn bereits in der Blase Fäulniss des Harns eingetreten ist.

Um in einem neutral oder sauer reagirende Harne Ammoniaksalze nachzuweisen, versetzt man denselben mit etwas Alkohol,

filtrirt, wenn ein Niederschlag entsteht, fügt zum Filtrat einige Tropfen Platinchlorid, lässt einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Platindoppelsalzen ab, spült den Niederschlag mit etwas Spiritus ab und prüft ihn nach dem Trocknen in einem gleichfalls getrockneten Kölbchen durch Erhitzen. Enthält er Ammoniumplatinchlorid, so sublimirt beim starken Erhitzen Salmiak, der sich weiter oben im Röhrchen als weisse aus feinen federartigen Nadeln bestehende Masse niederschlägt.

Man kann ferner noch kürzer den Harn auf Ammoniak prüfen, indem man denselben mit einer Mischung von Bleizuckerlösung und Bleiessig fällt, filtrirt und das Filtrat in der Kälte in einem Kolben mit Kalkmilch vertetzt, den Kolben mit einem Stopfen verschliesst, an dem ein angefeuchteter Streifen Curcumapapier befestigt ist, welches die Flüssigkeit noch nicht berührt. Man lässt einige Zeit stehen und beobachtet dann, ob Bräunung des Papiers eingetreten ist; sie tritt wohl immer wenigstens in geringem Grade ein.*)

Zur quantitativen Bestimmung des Ammoniak im Harne hat NEUBAUER**) folgendes Verfahren angegeben: Man bereitet eine titrirte Schwefelsäure durch Mischen von 14 grm. Schwefelsäurehydrat mit 200 grm. destillirtem Wasser, bestimmt, nachdem das Gemisch erkaltet ist, zweimal in 10 Ccm. desselben durch Fällung mit Chlorbarium u. s. w. vergl. §. 168. den Schwefelsäuregehalt. Man titrirt dann auf diese verdünnte Schwefelsäure eine Natronlauge***). Das Verfahren beruht dann darauf,

*) NEUBAUER u. VOGEL Anleitung etc. S. 250. 4. Aufl.

**) Ebendaselbst S. 179.

***) Es ist durchaus nicht einzusehen, warum nicht hier ebenso wie bei Bestimmung des festen Rückstandes im Harne §. 181 und ferner zur Bestimmung der freien Säure im Harne die Normalschwefelsäure von MOHR und die ihr entsprechende Natronlauge nicht in Anwendung gezogen werden sollte. Man fertigt dieselbe zweckmässig in folgender Weise an: 53 grm. trocknes reines kohlensaures Natron, wie man es durch Erhitzen von doppelt kohlensaurem Natron leicht erhält, werden abgewogen, in Wasser gelöst und zu 1 Liter Lösung verdünnt. Man verdünnt nun 2, eine Portion reiner Schwefelsäure mit etwa dem 20fachen Volumen Wasser, indem man erstere in letzteres eingiesst, und gut mischt und fertigt endlich 3, eine verdünnte Natronlauge an, indem man am Besten frisch aus kohlensaurem Natron und Kalkmilch bereitete Lauge durch Decantiren gut von Kalk befreit oder eine concentrirtere Lauge zunächst bis zu etwa 1, 10 spec. Gew. mit Wasser verdünnt. Man lässt nun 10 Ccm. der obigen Sodalösung aus einer Bürette in einen kleinen Kolben fliessen, fügt einige Tropfen Lakmus- oder Blauholztinctur und dann aus einer zweiten Bürette 20 Ccm. der verdünnten Schwe-

dass unter eine Glasglocke, die mit abgeschliffenem Rande, auf einer Glasplatte mit etwas Talg luftdicht aufgesetzt wird, eine Schale mit 10 Ccm. der obigen titrirten Schwefelsäure, darüber auf einem Dreieck von Glas eine etwas kleinere Schale enthaltend 10 oder besser 20 Ccm. des zu prüfenden zuvor filtrirten Harns mit 10 Ccm. Kalkmilch unmittelbar vor dem Einbringen versetzt aufgestellt werden und dass man nun das Ganze 48 Stunden ruhig stehen lässt. Man prüft dann, wie viel Natronlauge die 10 Ccm. Schwefelsäure in der Schale weniger verbrauchen bis zur neutralen Reaction als der Titer der Lauge und der Säure ergab und berechnet daraus die Quantität Aetzammoniak, welche aus dem Harne in die Säure übergetreten ist.

Ein von Mohr in seinem Lehrbuche der Titrirmethode angegebenes Verfahren zur Bestimmung des Ammoniak im Harne würde richtig und zweckmässig sein, wenn nicht Extractstoffe besonders Zucker beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Säuren zerlegt würden. Da dies der Fall ist, so ist diese Methode unbrauchbar. Eine von Boussignault (Memoires de chimie agricole p. 285) angegebene Methode ist umständlich und nach meinen Versuchen nicht genau.

Bestimmung des Chlorgehalts im Harne.

184. Zur genauen Bestimmung des Chlorgehaltes im Harne ist Veraschung nicht zu umgehen. Man misst 10 Ccm. Harn aus

felsäure hinzu, erhitzt zum Kochen, um die Kohlensäure völlig auszutreiben und lässt nun aus einer dritten Bürette von der obigen Natronlauge in kleinen Portionen so lange zufliessen, bis die Farbe der Flüssigkeit nach dem Umschütteln gerade bleibend violett geworden ist. Man liest nun ab, wie viel Natronlauge man verbraucht hat und wiederholt dann denselben Versuch, indem man aber 20 Ccm. Sodalösung dazu abmisst. Waren beim ersten Versuche 14,4, beim zweiten 5,7 Ccm. Natronlauge verbraucht, so entsprechen 14,4 — 5,7 oder 8,7 Ccm. Natronlauge gerade 10 Ccm. der Sodalösung; es sind also je 8,7 Ccm. dieser Lauge mit 1,3 Ccm. Wasser zu verdünnen, um ihr gleichen Natrongehalt zu geben. Ist somit die Normalnatronlauge angefertigt, so misst man 10 Ccm. von der verdünnten Schwefelsäure ab, versetzt mit ein Wenig Lakmus- oder Blauholztinctur und lässt aus einer Bürette die Normalnatronlauge so lange in kleinen Portionen zufliessen, bis die Neutralität erreicht ist. Sind nun hierzu z. B. 14,7 Ccm. verbraucht, so hat man je 10 Ccm. der Schwefelsäure mit 4,7 Ccm. Wasser zu versetzen, um die Normalschwefelsäure d. h. eine verdünnte Schwefelsäure von 49 grm. SHO_4 in Liter zu erhalten, von welcher 1 Ccm. gerade 1 Ccm. der Normalnatronlauge, welche 31 grm. NaO im Liter enthält, entspricht. 1 Ccm. dieser Normalflüssigkeiten entspricht genau 0,017 grm. NH_3; sie entsprechen im Liter in Grammen, im Kubikcentimeter in Milligrammen den Mischungsgewichten der Säuren und Basen und es ist daher leicht damit zu rechnen. Die Anfertigung der Flüssigkeiten ist leicht und schnell auszuführen und wenn dieselben gut verschlossen aufbewahrt werden, bleiben sie lange Zeit unverändert.

einer Bürette in eine Platinschale ab, fügt etwa 2 grm reinen Salpeter hinzu, verdampft über freiem Feuer vorsichtig zur Trockne und erhitzt allmählich stärker, bis endlich die Masse weiss, kohlefrei erscheint. Nach dem Erkalten löst man in etwas Wasser, spült die Lösung in ein Becherglas, versetzt mit Salpetersäure tropfenweise bis zur sauren Reaction, neutralisirt die freie Säure durch Zusatz einer Messerspitze kohlensauren Kalks und titrirt nach Zusatz von etwas chromsaurem Kali mit der titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nach dem §. 169. ausführlich beschriebenem Verfahren.

Statt dieser ziemlich umständlichen Methode kann man, wenn es sich um Chlorbestimmung in frischem, nicht eiweisshaltigen Harn handelt und wenn es ferner nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, auch direct in 10 Ccm. des Harns nach Zusatz von etwas chromsaurem Kali den Chlor- oder Chlornatriumgehalt durch Titrirung mit jener Silberlösung bestimmen. Man erhält dabei stets ein etwas höheres Resultat als nach vorhergehender Veraschung des Harns, da auch einige Harnbestandtheile ausser dem Chlor durch salpetersaures Silber früher gefällt werden als Chromsäure, doch ist der Fehler nur dann erheblich, wenn die Concentration des Harns eine bedeutende ist und überstieg in keinem Versuche, welche Verf. anstellte und ausführen liess, 2 Ccm. Silberlösung oder 0,03 grm. ClNa für 10 Ccm. Harn. Die Bestimmung wird für fast alle Fälle genügend sein, wenn man bei Harnen von mittlerer Concentration 1 Ccm. Silberlösung von der verbrauchten Anzahl abzieht, ehe man die Berechnung anstellt.

Da 1 Ccm. der Silberlösung 10 Milligr. ClNa entspricht, so erhält man für 10 Ccm. untersuchten Harn den Gehalt an Chlornatrium im Ganzen für 100 Ccm. wenn man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung (nöthigenfalls nach Subtraction von 1 Ccm. derselben) mit 10 dividirt.

Ist z. B. die Bestimmung ohne Veraschung in 10 Ccm. Harn gemacht und 14 Ccm. Silberlösung verbraucht bis zum Erscheinen der röthlichen Färbung nach dem Umschütteln, so würden 100 Ccm. dieses Harns hiernach $10 . (14-1) . 0{,}01$ grm. oder $13 . 0{,}1 = 1{,}3$ grm. ClNa enthalten,

Hat der Harn schon einige Zeit gestanden und ist bereits faulig oder enthält derselbe sehr viel Harnsäure, Eiweiss, Schleim, so ist das Veraschen nicht zu umgehen, da diese Körper theils Silber reduciren (Schwarzfärbung) theils fällen.

Die von LIEBIG angegebene, an sich sehr interessante Methode der Bestimmung des Chlors im Harne durch eine titrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd,*) ist in den meisten Fällen noch viel ungenauer als die directe volumetrische Chlorbestimmung durch Silberlösung ohne vorhergehende Veraschung.

Bestimmung der Phosphorsäure im Harne.

185. Der Phosphorsäuregehalt des Harnes kann ohne vorausgehende Veraschung mit hinreichender Genauigkeit durch Titriren mit essigsaurem Uranoxyd bestimmt werden. Zur Ausführung dieser Bestimmung misst man 50 Ccm. (von concentrirten Harnen genügt schon eine Quantität von 20 Ccm.) des Harns in ein Becherglas, fügt von der nach §. 171. angefertigten Essigsäuremischung 5 Ccm. (oder wenn nur 20 Ccm. genommen waren, 2 Ccm.) hinzu, erhitzt diese Mischung auf dem Wasserbade und lässt nun in kleinen Portionen die titrirte Uranlösung so lange einfliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung eine erkennbare bräunliche Färbung giebt. Die ganze Titrirung geschieht nach den Vorschriften, die in §. 171. ausführlich beschrieben sind.

Eine noch grössere Genauigkeit erhält die Bestimmung nach den Angaben NEUBAUER's wenn man durch Chlorammoium, Ammoniak und etwas schwefelsaure Magnesia erst die Phosphorsäure ausfällt, einige Stunden stehen lässt, filtrirt, die Phosphate auf dem Filter sammelt, trocknet, mit dem Filter verascht, in wenig Salzsäure löst und nun mit Essigsäuremischung versetzt und in obiger Weise titrirt. Diese Bestimmung ist jedoch kaum weniger umständlich als die Veraschung des Harns und nachherige Bestimmung der Phosphorsäure in der Asche.

Bestimmung des Gehaltes an Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Schwefelsäure im Harne.

186. Wenn auch die Bestimmung der anorganischen Stoffe im Harne genauer nach vorausgehender Veraschung zu erweisen ist kann man doch meist mit hinreichender Genauigkeit auch ohne Veraschen ausser Chlor, Phosphorsäure, auch Kalk, Magnesia, Schwefelsäure in einem abgemessenen Volumen Harne nach densel-

*) LIEBIG Ann, d. Chem. u. Pharm. Bd. 85. S. 289 und NEUBAUER u. VOGEL Anleituung etc. 4. Aufl. S. 134.

ben Methoden, welche oben in §. 167. §. 173. beschrieben sind, fällen und bestimmen. Ist der Harn eiweisshaltig, so ist in allen Fällen vorherige Veraschung oder wenigstens Ausfällung des Albumin erforderlich. Die Letztere, ausgeführt durch Kochen von 100 Ccm. in einer Schale unter vorsichtigem Zusatz von einigen Tröpfchen Essigsäure (vergl. §. 136.), Filtriren und Auswaschen des Niederschlags mit Wasser bis die Flüssigkeit wieder 100 Ccm. beträgt, ist bei der Bestimmung der Schwefelsäure wohl anwendbar, da aber das gefällte Albumin die Phosphate von Kalk und Magnesia in sich einschliesst, so ist in eiweisshaltigen Harnen das Veraschen nicht zu umgehen. Die verschiedenen zur Titrirung der Schwefelsäure, des Kalkes und der Magnesia vorgeschlagenen Methoden*) sind im Ganzen umständlicher und weniger genau als die in §. 168. beschriebene Methode durch Wägung.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Eisenoxyd verascht man 100 Ccm. bis 200 Ccm. des Harns, vergl. §. 162. und bestimmt dann das Eisenoxyd nach den §. 173. und §. 174. beschriebenen Methoden.

Nachweis von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen im Harne.

187. Bence Jones**) fand, dass der Harn verschiedener Personen der folgenden Behandlung unterworfen Anzeige eines Gehaltes an Salpetersäure oder Untersalpetersäure gab: 4 bis 8 Unzen Harn wurden mit 1 Unze starker von salpetriger Säure freier Schwefelsäure gemischt der Destillation unterworfen und $^2/_3$ der Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, auf ein kleines Volumen verdunstet und dann mit einer Mischung von Stärkekleister, Jodkaliumlösung und sehr verdünnter Salzsäure versetzt. Aus einer Blaufärbung der Flüssigkeit durch Jodstärke schloss er auf Vorhandensein von Salpetersäure oder salpetriger Säure im Harne. Er meint, dass besonders nach Eingeben von Ammoniaksalzen der Harn diese Säure enthalte. Da die Salpetersäure Jodwasserstoff nicht zerlegt, so kann also nur durch salpetrige Säure die obige Reaction bedingt sein, da aber Harnstoff in saurer Lösung durch salpetrige Säure zu Kohlensäure Wasser und Stickstoff zerlegt wird, so ist nicht wohl einzusehen, wie salpetrige Säure aus dem Harne überdestilliren kann. Diese Methode ist daher zu verwerfen.

Schönbein hat aber durch die folgende Methode erwiesen, dass der Harn, obwohl er stets reducirende Stoffe in reichlicher Quantität führt (Entfärbung von blauem Jodkleister) zugleich entweder salpetersaures oder salpetrigsaures Salz enthält. Er bediente sich zum Nachweis der salpetrigen Säure entweder eines dünnen Stärkekleisters der mit etwas Jodkalium und sehr verdünnter Schwefel-

*) Mohr Lehrb. der Titrirmethode 2. Aufl. S. 215.

**) Philos. Transact. 1851. S. 499. Neubauer u. Vogel Anleitung 4. Aufl. S. 155. u. 177.

säure versetzt war, oder einer mit Wasserstoffschwefel entfärbten Indigolösung, welche auf folgende Weise bereitet wurde. In Wasser durch Indigotinctur bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläut und mit etwas Salzsäure versetzt tröpfelt man unter Umrühren die Lösung von Mehrfachschwefelkalium bis das Gemisch vollständig entbläut erscheint. Dasselbe filtrirt liefert eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, welche jedoch bald anfängt sich zu trüben in Folge der eintretenden Zersetzung des Wasserstoffschwefels und hat man bei der Darstellung dieser Versuchsflüssigkeit nicht mehr Schwefelleberlösung angewendet, als genau zur vollständigen Entbläuung der Indigotinctur nöthig war, so hält auch die Bläuung der Flüssigkeit mit ihrer Trübung, welche von ausgeschiedenem Schwefel herrührt, gleichen Schritt.

Diese Versuchsflüssigkeit wird durch Ozon, die Superoxyde von Mangan, Blei u. s. w., die Uebermangan-, Chrom-, unterchlorige und salpetrige Säure und deren Salze ebenso durch Eisenoxyd und seine Lösungen in Säuren endlich auch durch Chlor, Jod, Brom, wenn sie nicht im Ueberschuss angewendet werden, gebläut.

Der Harn zeigt nun keinen Gehalt an salpetriger Säure gegen diese Reagentien, so lange er klar ist, giebt sie aber sowie er sich durch saure Gährung nach einigen Tagen trübt, später bei der alkalischen Gährung verliert er den Gehalt an salpetriger Säure. Schönbein glaubt, dass der Harn salpetersaures Salz enthalte, welches bei dieser Gährung in salpetrigsaures umgewandelt werde.

Obwohl viel freie salpetrige Säure durch Harnstoff schnell zerstört wird, beeinträchtigt die Gegenwart von Harnstoff durchaus nicht die Bläuung eines angesäuerten Jodkaliumkleisters, wenn man einen Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzufügt.

Aufsuchung von Wasserstoffsuperoxyd im Harne.

Nach Schönbein's Untersuchungen sind die genauesten Reagentien für Wasserstoffsuperoxyd 1, die in vorstehendem beschriebene durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung in Verein mit Eisenvitriollösung und 2, verdünnte Indigotinctur gleichfalls zusammen wirkend mit Eisenvitriollösung. Schönbein sagt nun, dass wenn man in 200 grm. frischen Harn so viel Indigolösung tröpfele, dass das Gemisch eine deutlich grüne Färbung zeige und nun dasselbe in 2 gleiche Hälften theile, zu einer derselben 15—20 Tropfen verdünnte Eisenvitriollösung füge, diese letztere Harnportion bald heller grün oder bräunlich gelb erscheine, welche Farbenveränderung von theilweiser oder gänzlicher Zerstörung des Indigo herrühre, während die eisensalzfreie Hälfte ihre anfängliche grüne Farbe noch immer zeige. Lässt man ferner in 30—40 grm. frischen Harn 8—12 Tropfen durch Wasserstoffschwefel genau entfärbte Indigotinctur fallen, so wird das Gemisch anfangs sich nicht bläuen, dies aber beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort thun.

Der Gehalt des frischen Harns an Wasserstoffsuperoxyd zeigt Schwankungen, deren Ursachen nicht bekannt sind. Beim Stehen verliert sich der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd gänzlich, sobald die salpetrige Säure auftritt.

Nachweis und Bestimmung des Harnstoffs im Harne.

188. Zum Nachweis des Harnstoffs wird eine Portion Harn auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup verdunstet, mit Alkohol versetzt, filtrirt, das Filtrat wieder auf dem Wasserbade verdunstet

und der syrupöse Rückstand nach vollständigem Erkalten tropfenweise mit concentrirter reiner Salpetersäure versetzt so lange die Bildung eines Niederschlags zu beobachten ist. Ein geringer Ueberschuss von Salpetersäure ist nöthig. Im Uebrigen gelten die §. 97. angegebenen Vorschriften.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harne ist in allen denjenigen Fällen, wo es sich nicht um die möglichste Genauigkeit handelt, die Titrirung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd jeder anderen Methode vorzuziehen. Unter den vielen anderen Methoden*) ist besonders die von Heintz und Ragsky ziemlich gleichzeitig angegebene fast die umständlichste aber auch die genaueste (vergl. §. 193.)

Titrirung des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilberoxyd nach Liebig.

Princip der Methode und Anfertigung der Titrirflüssigkeit.

189. Fügt man zu einer verdünnten Harnstofflösung eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht, wenn kein Kochsalz zugegen ist, sofort ein weisser Niederschlag, welcher Harnstoff, Salpetersäure und Quecksilberoxyd enthält, fügt man die Quecksilberoxydlösung dann, so lange als sich noch Niederschlag bildet und selbst einen geringen Ueberschuss davon hinzu, so hat der Niederschlag constant die Zusammensetzung $C_2H_4N_2O_2$, $NO_5 + 4HgO$. Enthält die Harnstofflösung Chlornatrium, so bildet sich zunächst beim Hinzufügen von Quecksilberoxydlösung Quecksilberchlorid und salpetersaures Natron und da das Quecksilberchlorid den Harnstoff nicht fällt, entsteht in einer Lösung, die ausser Harnstoff auch Chlornatrium enthält, beim allmählichen Zufügen von salpetersaurem Quecksilberoxyd erst dann ein Niederschlag, wenn alles Chlor bereits an Quecksilber gebunden ist. Auf dieses Verhalten hat Liebig die Titrirung des Chlornatrium im Harne gegründet, indem er den entstehenden Niederschlag als Endreaction der Titrirung benutzte. Für die Titrirung des Harnstoffs bedingt aber die fast constante Gegenwart von Chlornatrium im Harne eine Ungenauigkeit, die entweder durch eine Schätzung corrigirt, oder durch eine der Titrirung vorausgehende Ausfällung

*) Millon's Methode Compt. rend. T. 26. p. 119.
Bunsen's Methode Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65. S. 375.
Davy's Methode Philos. Magaz. Bd. 7. S. 385.

des Chlors durch Silberlösung vermindern wird. Da auch phosphorsaure Salze einen Niederschlag mit Quecksilberoxydsalzen geben, so ist der Harn von der Phosphorsäure vor der Harnstofftitrirung zu befreien. Einer Harnstofflösung, welcher salpetersaures Quecksilberoxyd in einer zur Ausfällung des gesammten Harnstoffs nicht zureichenden Menge zugesetzt ist, giebt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt einen weissen Niederschlag, ist dagegen der Harnstoff bereits ausgefällt durch die Quecksilberlösung und ein geringer Ueberschuss der letzteren zugesetzt, so giebt kohlensaures Natron mit der Mischung einen gelben Niederschlag. Dieses letztere Verhalten dient als Endreaction bei der Titrirung des Harnstoffs.

Zur Ausführung der Titrirung sind ausser einer Lösung von kohlensaurem Natron oder besser mit Wasser angerührtem Brei von doppelt kohlensaurem Natron*) folgende Flüssigkeiten anzufertigen:

1. Barytmischung. Man mischt 2 Volumen kalt gesättigtes Barytwasser mit 1 Volumen gleichfalls kalt gesättigter Lösung von salpetersaurem Baryt und bewahrt die Mischung in gut verschlossener Flasche auf.

2. Harnstofflösung. Man löst 2 grm. bei 100° längere Zeit getrockneten reinen Harnstoff in etwas Wasser, verdünnt die Lösung bis sie 100 Ccm. beträgt.

3. Titrirte Quecksilberoxydlösung.. Man verdünnt concentrirte Lösung von reinem salpetersauren Quecksilberoxyd (welche mit Chlornatrium keine Trübung geben darf) mit dem etwa 4fachen Volumen Wasser, schüttelt gut um und füllt damit eine Bürette.

Aus einer anderen Bürette oder mit der Pipette misst man 10 Ccm. der obigen Harnstofflösung in ein Becherglas ab, füllt ein Uhrglas kaum zur Hälfte mit Sodalösung, stellt dasselbe auf eine schwarze Unterlage und fügt nun cubiccentimeterweise so lange die Quecksilberoxydlösung zu der Harnstofflösung, bis eine Probe derselben nach Umrühren mit dem Glasstabe in die Sodalösung übertragen einen Niederschlag erzeugt, der in einigen Secunden gelblich erscheint. Man stumpft dann die Säure der Mischung im Becherglase durch Zufliessen der Sodalösung aus dem Uhrglase soweit ab, dass nur schwach saure Reaction bleibt und wiederholt nun die Prüfung eines Tropfens der Mischung in einer

*) Rautenberg Ann. d. Chem. u. Pharm. 1865. Bd. 133. S. 55.

neuen in das Uhrglas eingegossenen Portion Sodalösung. Entsteht jetzt keine gelbe Färbung, so ist noch etwas Quecksilberlösung zuzufügen. Die Quecksilberlösung soll nun soweit verdünnt werden, dass 20 Ccm. derselben erforderlich sind, um in 10 Ccm. jener Harnstofflösung gerade die erste deutliche Gelbfärbung hervorzurufen. Hat man nun z. B. 6 Ccm. der Quecksilberlösung für 10 Ccm. der Harnstofflösung verbraucht, um die gelbe Endreaction zu erhalten, so würden zu je 6 Ccm. derselben 14 Ccm. Wasser hinzuzufügen sein, um eine Lösung von gewünschtem Titer zu erhalten, aber es ist zweckmässig, nicht gleich eine die ganze nach dieser Berechnung erforderliche Quantität Wasser zuzusetzen und die etwas zu concentrirte Lösung nochmals in obiger Weise mit 10 Ccm. Harnstofflösung zu prüfen, auch jetzt etwas weniger Wasser als die Berechnung erfordert hinzuzufügen, abermals mit 10 Ccm. Harnstofflösung zu prüfen u. s. w., bis man zur richtigen Verdünnung der Quecksilberlösung gekommen ist, so dass gerade 20 Ccm. derselben den Harnstoff in 10 Ccm. der Harnstofflösung fällen und die erste deutliche Gelbfärbung in der Sodalösung erscheinen lassen. Nähert man sich nicht sehr vorsichtig dem richtigen Verdünnungsgrade der Quecksilberlösung, so erhält man gewöhnlich gleich eine zu verdünnte Lösung.

Da nun 10 Ccm. der Harnstofflösung 0,2 grm. Harnstoff enthalten, so entspricht also 1 Ccm. von der Quecksilberlösung, wenn 20 Ccm. derselben zur Hervorrufung der Endreaction erforderlich sind, 10 Milligr. Harnstoff.

Zur Darstellung dieser Titrirflüssigkeit empfiehlt Dragendorff*) 96,855 grm. reines Quecksilberchlorid mit überschüssiger verdünnter Kali- oder Natronlauge zu fällen, den zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filter völlig ausgewaschenen Niederschlag in der nöthigen Quantität verdünnter Salpetersäure zu lösen und etwa auf ein Liter zu verdünnen. Man titrirt diese Flüssigkeit, die grosse Haltbarkeit und keinen Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser nach dem Abdampfen ergiebt, mit einer 2procentigen Harnstofflösung und verfährt im Uebrigen wie es oben angegeben ist.

Ausführung der Titrirung des Harnstoffs im Harne ohne Ausfällung des Chlors.

190. Hat man sich bereits überzeugt, dass der Harn kein

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 2. S. 86.

Eiweiss enthält, so füllt man ein Probirgläschen zwei Mal mit dem Harne, giesst in ein Becherglas aus, füllt dasselbe Probirgläschen dann noch einmal mit der im vorigen Paragraphen beschriebenen Barytmischung, giesst dieselbe zu dem abgemessenen Harnvolumen, schüttelt um, filtrirt und prüft durch Zusatz eines Tropfens Barytmischung zu dem Filtrate, ob dasselbe völlig frei von Phosphorsäure ist, also keinen Niederschlag mit der Barytmischung giebt. Entsteht noch ein Niederschlag, so mischt man am Besten eine neue Portion des Harns mit dem gleichen Volumen Barytmischung, filtrirt und prüft das Filtrat mit einem Tropfen der Barytmischung. Phosphorsäurereiche Harne, z. B. Hundeharn, müssen oft mit dem doppelten Volumen Barytmischung versetzt werden um völlig von Phosphorsäure befreit zu werden.

Ist das Filtrat frei von Phosphorsäure, so misst man davon eine Quantität ab, welche 10 Ccm. Harn enthält. Waren also 2 Volumen Harn mit 1 Volumen Barytmischung versetzt, so misst man vom Filtrat 15 Ccm. ab, war der Harn mit dem gleichen Volumen Barytmischung versetzt; so benutzt man 10 Ccm. des Filtrats zur Titrirung u. s. w.

Ist der zu titrirende Harn eiweisshaltig, so erfordert er folgende Vorbereitung: In einer hinreichend geräumigen Schale erhitzt man 100 Ccm. des Harns zum Kochen und fügt vorsichtig sehr verdünnte Essigsäure tropfenweise hinzu, bis eine gute flockige Ausfällung des Eiweisses und Klarheit der Flüssigkeit über dem Niederschlage erreicht ist. Man erkennt, wenn man die Flamme weg rückt, leicht, ob die Gerinnung des Eiweisses eine vollkommene ist. Man filtrirt nun in einen Messcylinder, lässt völlig ablaufen vom Filter und wäscht Schale und Filter mit kleinen Portionen Wasser so lange nach, bis das Filtrat gerade 100 Ccm. beträgt, und verfährt mit der so erhaltenen Flüssigkeit, wie es oben für eiweissfreie Harne angegeben ist, indem man wohl darauf achtet, dass durch die Barytmischung die Reaction des Gemisches alkalisch wird, ist dies nicht der Fall, so fehlt es an Barytmischung.

Die eiweiss- und phosphorsäurefreie Mischung von Harn und Barytlösung titrirt man nun mit der salpetersauren Quecksilberlösung in derselben Weise, wie es bezüglich der Anfertigung der Quecksilberlösung im vorigen Paragraphen beschrieben ist. Man lässt zu der abgemessenen Portion des mit Barytmischung verdünnten Harns aus einer damit gefüllten Bürette die salpetersaure Quecksilberoxydlösung zunächst cubiccentimeterweise zufliessen, so lange man eine weitere Vermehrung des Niederschlags beobachtet,

(es ist sehr selten der Fall, dass man weniger als 4 — 5 Ccm. Quecksilberlösung für 10 Ccm. Harn verbraucht, um die gelbe Endreaction mit Soda zu erhalten, man kann daher diese Quantität sofort zusetzen ohne weitere Prüfung, wenn der Harn nicht augenscheinlich sehr verdünnt ist). Kann man eine weitere Vermehrung des Niederschlags nicht mehr unterscheiden, so bringt man einige Tropfen Sodalösung in ein Uhrglas, setzt dies auf schwarze Unterlage und prüft einen Tropfen, den man aus dem mit Quecksilberlösung versetzten Harn mit dem Glasstabe herausnimmt und in die Sodalösung einfliessen lässt, ob er darin einen weissen oder gelben Niederschlag erzeugt, wartet einige Secunden, da die gelbe Farbe nicht sofort erscheint, fügt dann von Neuem $^1/_2$ bis 1 Ccm. Quecksilberlösung zu der Harnbarytmischung, rührt mit dem Glasstabe um und prüft einen Tropfen in der Sodalösung u. s. w. Kann man in der Sodalösung die weiteren Proben nicht mehr deutlich von den früheren unterscheiden, so schüttet man die Sodalösung mit den eingebrachten Proben in die zu titrirende Harnbarytmischung zurück, giesst einige Tropfen Sodalösung von Neuem in das Uhrglas und prüft nach weiterem Zusatz von Quecksilberlösung in der angegebenen Weise. Nimmt endlich der in die Sodalösung einfliessende Tropfen der Mischung nach einigen Secunden eine gelbliche Färbung an, so stumpft man mit Sodalösung die freie Säure in der untersuchten Flüssigkeit soweit ab, dass die Reaction schwach sauer bleibt und prüft nun abermals einen Tropfen davon in einigen Tropfen Sodalösung, tritt jetzt keine Gelbfärbung ein, so ist noch ein geringer weiterer Zusatz der Quecksilberlösung erforderlich, um diese Gelbfärbung der Probe erscheinen zu lassen. Hat man dies erreicht, so liest man die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter Quecksilberlösung ab und berechnet daraus die Quantität Harnstoff, welche sich in der untersuchten Portion Harn befindet.

191. Eine Complication für die Titrirung tritt dadurch ein, dass die Endreaction zu früh eintritt, wenn die Flüssigkeit, welche untersucht wird, mehr als 2 pCt. Harnstoff enthält, dass sie dagegen zu lange ausbleibt, wenn diese Flüssigkeit weniger als 2 pCt. Harnstoff enthält. Ist sie zu concentrirt, so kann man sie durch Wasserzusatz zu einer 2 pCt. Harnstoff enthaltenden während des Titrirens umwandeln, enthält sie aber weniger, so kann nur in der Berechnung nach empirisch gewonnenem Resultate eine Correction versucht werden.

Enthält die Flüssigkeit mehr als 2 pCt Harnstoff, so wird man von der Quecksilberlösung doppelt so viel Cubiccentimeter verbrauchen, als das Volumen der Harnbarytmischung beträgt, ohne dass die Endreaction eintritt. Ist man bei der Titrirung so weit gekommen, so fügt man von da ab auf je 2 Ccm. Quecksilberlösung, die man mehr verbraucht als das doppelte der zur Titrirung abgemessene Harnbarytmischung, 1 Ccm. destillirtes Wasser zu und erhält so schliesslich immer eine 2 pCt. Harnstoff enthaltende Lösung mit der doppelten Quantität Quecksilberlösung gemischt. Waren z. B. 15 Ccm. Harnbarytmischung, enthaltend 10 Ccm. Harn, zur Titrirung abgemessen und nach Zusatz von 30 Ccm. Quecksilberlösung noch keine Endreaction eingetreten, so fügt man 1 Ccm. Wasser hinzu und fährt in dieser Weise mit dem Wasserzusatz fort, wie es oben angegeben ist. Tritt nun z. B. nach Zusatz von 42 Ccm. Quecksilberlösung die Endreaction ein, so sind allmählich auf die 12 Ccm. Quecksilberlösung, welche mehr als 30 verbraucht wurden, 6 Ccm. Wasser hinzugefügt und diese addirt zu 15 Ccm. geben 21 Ccm. also die Hälfte der zur Titrirung verbrauchten Quecksilberoxydlösung.

Tritt die Endreaction schon ein, ehe doppelt so viel Cubiccentimeter Quecksilberlösung verbraucht sind, so wird der durch zu späten Eintritt der Endreaction entstehende Fehler möglichst corrigirt, wenn man auf je 5 Ccm. Quecksilberlösung, welche man weniger verbraucht hat zur Hervorrufung der gelben Endreaction als das doppelte des zur Titrirung abgemessenen Harnbarytmischungsvolumen, je $^1/_{10}$ Ccm. von der Anzahl Cubiccentimeter der verbrauchten Quecksilberlösung abzieht, ehe man die weitere Berechnung macht. Waren z. B. 15 Ccm. Harnbarytmischung zur Titrirung abgemessen und die Endreaction schon nach Verbrauch von 10 Ccm. Quecksilberlösung eingetreten, so sind auf die 4 mal 5 Ccm., welche weniger als 30 Ccm. verbraucht sind, 0,4 Ccm. von jenen 10 Ccm. abzuziehen, ehe die weitere Berechnung zu machen ist. Wenn die Quecksilberlösung bei diesem Gehalte an Harnstoff ebenso richtig anzeigte, als in einer 2 procentigen Harnstofflösung, so wäre die gelbe Endreaction schon nach Zusatz von 10—0,4 Ccm. oder 9,6 Ccm. erfolgt.

Eine weitere Correction erfordert das erlangte Resultat der Titrirung wegen des Gehaltes des Harns an Kochsalz. Nach Liebig's Erfahrungen wird der Fehler, welchen die Bildung von Quecksilberchlorid (vergl. vorigen Paragraphen) veranlasst, mit hinreichender Genauigkeit corrigirt, wenn man für 10 Ccm. Harn, welche

der Titrirung unterworfen wurden, 1,5 bis 2,5 Ccm. von der verbrauchten Anzahl Cubiccentimeter Quecksilberlösung abzieht, als den durchschnittlichen Verbrauch dieser Flüssigkeit durch das Chlornatrium zur Quecksilberchloridbildung.

Hat man nun eine Quantität Harnbarytmischung, welche 10 Ccm. Harn entspricht, titrirt und die beiden angegebenen Correctionen ausgeführt, so giebt der Rest der verbrauchten Cubiccentimeter Quecksilberlösung multiplicirt mit 10 in Milligrammen den Gehalt dieser Quantität Harn an Harnstoff, oder der Rest der verbrauchten Cubiccentimeter Quecksilberlösung dividirt durch 10 giebt in Grammen den Procentgehalt des Harns an Harnstoff. Wenn z. B. 15 Ccm. Harnbarytmischung enthaltend 10 Ccm. Harn titrirt wurden und 12,4 Ccm. Quecksilberlösung verbraucht wurden, ehe die gelbe Endreaction eintrat, so würden 0,4 Ccm. davon abzuziehen sein wegen geringeren Harnstoffgehaltes und etwa 1,5 Ccm. wegen des Kochsalzes. Es bleiben also 10,5 Ccm. übrig und der Harn enthält also in 10 Ccm. 0,105 grm. oder in 100 Ccm. 1,05 grm. Harnstoff.

Eine einmal begonnene Bestimmung des Harnstoffs im Harne durch diese Titrirung ist ohne Unterbrechung zu Ende zu führen, da sonst andere Verbindungen von salpetersaurem Harnstoff und Quecksilberoxyd entstehen, welche bewirken, dass die Endreaction zu früh erscheint.

Es ist ferner darauf zu achten, dass zersetzte Harne bei der Titrirung ein zu hohes Resultat ergeben wegen des Verbrauchs von Quecksilberlösung durch das Ammoniak, welches aus Harnstoff gebildet ist.

Man hat endlich sorgfälltig darauf zu achten, dass die messingenen Quetschhähne an den Büretten nicht mit der Quecksilberlösung benetzt werden, da sie sich schnell amalgamiren und durchbrechen.

Harnstoffbestimmung durch Titrirung nach Ausfällung des Chlor.

192. Die Ungenauigkeit, welche der Chlorgehalt des Harnes für die Harnstofftitrirung herbeiführt, kann ohne wesentliche Umstände dadurch vermieden werden, dass man den Chlorgehalt titrirt. Man verfährt dazu zweckmässig in folgender Weise:

10 Ccm. des zu untersuchenden Harns werden abgemessen, etwas chromsaures Kali hinzugefügt und nach den §. 184. gegebenen Vorschriften der Chlorgehalt bestimmt. Dann mischt man 2 Volumen Harn und 1 Volumen Barytmischung, filtrirt, prüft, ob alle Phosphorsäure entfernt ist, misst 15 Ccm. vom Filtrate ab und lässt dazu soviel Silberlösung fliessen, als zur Ausfällung des Chlor nach jener Titrirung sich als nöthig erwiesen hatte und titrirt nun

nach dem vorigen Paragraphen den Harnstoff mit Quecksilberlösung, ohne vorher das Chlorsilber abzufiltriren. Die Correction für den Chlorgehalt des Harns wird bei dieser Methode vermieden, aber die andere Correction wird dabei desto wichtiger.

Wenn z. B. 10 Ccm. Harn 14 Ccm. Silberlösung zur Ausfällung des Chlor und 22 Ccm. Quecksilberlösung für den Harnstoff brauchte, so sind 15 Ccm. der Harnbarytmischung mit 14 Ccm. Silberlösung vor der Harnstofftitrirung versetzt. Hätte nun diese Flüssigkeit 2 pCt. Harnstoff enthalten, so würden 58 Ccm. Quecksilberlösung zur Hervorbringung der Endreaction nöthig sein, ist diese aber schon nach Zusatz von 22 Ccm. Quecksilberlösung eingetreten, so sind also 36 Ccm. Quecksilberlösung weniger verbraucht, als von einer 2procentigen Harnstofflösung. Da nun 0,1 Ccm. auf je 5 Ccm. der Quecksilberlösung, welche weniger als das Doppelte der Harnstofflösung verbraucht sind, von der verbrauchten Anzahl Cubiccentimeter der Quecksilberlösung abgezogen werden sollen, so sind von obigen 22 Ccm. 0,7 Ccm. abzuziehen und der Harnstoffgehalt des Harnes beträgt nur 2,13 grm. in 100 Ccm. Harn.

Einen anderen Weg, schnelle genaue Harnstofftitrirung auszuführen, hat RAUTENBERG eingeschlagen*). Man misst nach seinem Verfahren zwei Portionen Harnbarytmischung, jede zu 15 Ccm. ab, die eine versetzt man nach Ansäuern mit einem Tropfen Salpetersäure mit der titrirten Quecksilberlösung aus einer Bürette vorsichtig so lange, bis ein bleibender Niederschlag entstanden ist. Dann titrirt man in der im §. 190. beschriebenen Weise aber unter Anwendung von doppeltkohlensaurem Natron (durch welches Sublimat nicht gefällt wird) statt Soda in der zweiten Portion den Harnstoff und erhält den Harnstoffgehalt, wenn man die für die erste Portion verbrauchte Anzahl Cubiccentimeter Quecksilberlösung von der bei der zweiten zur Ausfällung des Harnstoffs erforderten abzieht und in der angegebenen Weise die Anzahl der dann restirenden Cubiccentimeter mit 10 multiplicirt. Die erhaltene Zahl giebt dann das in der titrirten Harnportion enthaltene Gewicht Harnstoff in Milligrammen.

Bestimmung des Harnstoffs durch Wägung nach HEINTZ und RAGSKY.

193. Man versetzt 20 Ccm. des Harns mit Platinchlorid, bis

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 133. S. 55.

kein Niederschlag mehr entsteht und die Farbe der Flüssigkeit gelbroth geworden ist, lässt einige Stunden bedeckt stehen, sammelt das ausgeschiedene Kalium- und Ammoniumplatinchlorid auf einem kleinen gewogenen Filter, wäscht mit Spiritus gut aus, trocknet das Filter mit dem Niederschlage bei 100° und wägt.

Man' misst dann ferner von dem Harne je nach seiner Concentration 2 bis 5 Ccm. möglichst genau in eine nicht zu kleine Porcellan- oder Platinschale ab, fügt etwa das gleiche Volumen reine Schwefelsäure hinzu und erhitzt nun bis 180°—200° auf dem Sandbade, indem man die Schale bedeckt hält, so lange feinblasiges Aufschäumen stattfindet und bis schwefelige Säure entweicht. Nach dem Erkalten giesst man die rückständige Flüssigkeit in das etwa 3 oder 4fache Volumen destillirtes Wasser, filtrirt, wenn sich Kohle abgeschieden hat, fügt Platinchlorid hinzu, so lange Niederschlag entsteht und bis die Flüssigkeit durch ihre Farbe deutlich zeigt, dass sie überschüssiges Platinchlorid enthält, lässt 12 Stunden bedeckt stehen, sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter, wäscht mit Spiritus gut aus, trocknet Filter und Niederschlag bei 100° und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure.

Berechnet man nun beide Platinniederschläge für 100 Ccm. Harn, zieht den ersten Niederschlag vom zweiten ab, so erhält man Ammoniumplatinchlorid, welches der Harnstoff von 100 Ccm. Harn liefert, und diese Zahl multiplicirt mit 0,13423 giebt dann den Procentgehalt des Harnes an Harnstoff.

Nachweis und Bestimmung der Harnsäure im Harne.

194. Zum Nachweis der im Harn gelösten Harnsäure genügt das in §. 106. Angegebene; nur sehr verdünnte Harne erfordern vor dem Zusatze der Salzsäure oder Essigsäure ein Abdampfen auf $^1/_4$ bis $^1/_{10}$ Volumen.

Zur Bestimmung der Harnsäure dienen 100 oder 200 Ccm. Harn (wenn der Harn sehr verdünnt ist auch bis 400 Ccm.). Man fügt zur abgemessenen Portion desselben etwa 5 Ccm. Salzsäure oder concentrirte Essigsäure und lässt nun 24 bis 48 Stunden bedeckt an kühlem Orte stehen, filtrirt dann durch ein kleines bei 110° getroknetes und gewogenes Filter, sammelt mit der letzten Portion der aufzugiessenden Flüssigkeit den Niederschlag auf dem Filter, bringt mit einer Federfahne die letzten Krystalle auf dasselbe, wäscht mit destillirtem Wasser aus, so lange eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit durch salpetersaures Silber getrübt wird,

trocknet dann Filter und Niederschlag bei 110° im Luftbade und wägt nach Erkalten über Schwefelsäure im Exsiccator.

In vielen Fällen gelingt es, den grössten Theil der Flüssigkeit abzugiessen oder mit einem Heber abzuheben, so dass das Filtriren theilweise vermieden wird. Einen grossen Theil des durch die Harnsäure mitgerissenen Harnfarbstoffs u. s. w. kann man durch schliessliches Auswaschen der Harnsäure auf dem Filter mit Alkohol entfernen, da jedoch nach den Untersuchungen von HEINTZ*) dieser Harnfarbstoff einen Fehler corrigirt, der durch die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser bewirkt wird, so ist es rathsamer, nicht mit Alkohol zu waschen. Nach den Untersuchungen von ZABELIN**) wird der durch die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser bedingte Fehler corrigirt, wenn man Filtrat und Waschwasser misst und auf je 100 Ccm. dieser Flüssigkeit 0,0045 grm. zu der gefundenen Harnsäurequantität addirt.

Da aber durch den Farbstoff im Niederschlage das Gewicht der Harnsäure bereits vergrössert ist, so wird man durch diese Correction zu viel erhalten und HEINTZ***) schlägt daher nach neuen Veruchen vor, auf folgende Weise die Bestimmung auszuführen: Es werden stets 200 Ccm. Harn zur Bestimmung der Harnsäure verwendet (48 Stunden nach Zusatz von 10 Ccm. Salzsäure stehen gelassen) der Niederschlag stets auf einem Filter von 1 bis $1^{1}/_{8}$ Zoll Halbmesser gesammelt, mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen: die Menge des Waschwassers braucht 30 Ccm. nicht zu übersteigen. Sollte durch irgend einen Umstand die Waschwassermenge wesentlich vergrössert sein (man darf das Auswäschen nicht eher einstellen, als bis einige Tropfen des Waschwassers eine saure Silbersalpeterlösung nicht mehr trüben) so wird der gefundenen Harnsäuremenge pro Cubiccentimeter Waschwasser über 30 Ccm. desselben 0,045 Milligrm. zuzurechnen sein.

Man hat auch verschiedene Titrirmethoden der Harnsäure angegeben, z. B. mit übermangansaurem Kali, mit Jod u. s. w. Es bedarf keines weiteren Beweises mehr, dass diese Methoden ganz falsche Resultate geben müssen, da der Harn ausser der Harnsäure noch andere leicht oxydirbare Stoffe enthält.

*) MÜLLER's Arch. f. Anat. u. Physiol. 1846. S. 383.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Supplem. Bd. II. S. 313.

***) Ebendaselbst Bd. 130. S. 179.

Nachweis und Bestimmung der Hippursäure im Harne.

195. Zum Nachweis der Hippursäure im Harne dienten in allen Fällen die Darstellungsmethoden, welche §. 113. beschrieben sind.

Zur qnantitativen Bestimmung dieser Säure benutzten HENNEBERG, STOHMANN und RAUTENBERG folgendes Verfahren*): 200 Ccm. Harn werden im Wasserbade auf 50 Ccm. eingedampft, mit 20 Ccm, Salzsäure versetzt, längere Zeit in der Kälte stehen gelassen, die ausgeschiedene Hippursäure dann auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, ausgepresst, bei 100^0 getrocknet und gewogen. Da die Hippursäure in 600 Theilen kaltem Wasser löslich ist, wird noch das Volumen des Filtrats und Waschwassers sowie das durch Auspressen entfernte Wasser gemessen und auf je 6 Ccm. dieser Flüssigkeit 10 Milligr. zu dem direct gefundenen Gewicht der Hippursäure hinzugezählt. Diese Methode hat G. KÜHN**) noch dahin zu verbessern gesucht, dass er dem Harne erst auf je 200 Ccm. Harn 20 grm. Thierkohle hinzufügt, damit digerirt, filtrirt, vom Filtrat 200 Ccm. abmisst, diese auf 50 Ccm. verdampft und nun im Uebrigen so verfährt, wie es oben angegeben ist.

Diese Methoden eignen sich jedoch nur für Harn von Pflanzenfressern nicht für Menschenharn. Im letzteren wird die Hippursäure in einer grösseren gemessenen Quantität wohl am Genauesten auf die Weise, wie es §. 113. zur Darstellung derselben angegeben ist, isolirt, getrocknet und gewogen. Auf Genauigkeit kann freilich die Methode keinen Anspruch machen. Der Versuch von WREDEN***), die Hippursäure in Harnen von Pflanzenfressern durch Titriren mit Eisenoxydlösung zu bestimmen, ist ohne brauchbares Resultat geblieben.

Für eine Trennung der Benzoësäure von der Hippursäure besitzt man nur ganz unzureichende Mittel.

Nachweis und Bestimmung des Kreatinin im Harne.

196. Um im Harne den Kreatiningehalt zu bestimmen, hat NEUBAUER†) folgende Methode empfohlen: 300 Ccm. Harn werden

*) Chem. Centralbl. 1863. No. 12.

**) Ebendaselbst 1863. S. 289.

***) Ebendaselbst 1859. S. 552.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119. S. 27.

mit Kalkmilch alkalisch gemacht und dann so lange Chlorcalciumlösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, nach 1 — 2 stündigem Stehen filtrirt, Filtrat und Waschwasser schnell im Wasserbade fast zur Trockne verdunstet und noch warm mit 30 bis 40 Ccm. Weingeist von 95 pCt. vermischt. Das Gemisch bringt man dann in ein Becherglas, spült die Schale mit kleinen Mengen Weingeist nach und lässt zur völligen Abscheidung alles Fällbaren 4 bis 5 Stunden an einem kühlen Orte stehen. Die Flüssigkeit filtrirt man darauf durch ein möglichst kleines Filter, bringt endlich auch den Niederschlag darauf und wäscht, nachdem erstere völlig abgelaufen ist, mit kleinen Mengen Weingeist nach. Ist das gesammte Filtrat viel über 50 Ccm. geworden, so lässt man es am Besten auf heisser Eisenplatte bis auf 40 — 50 Ccm. verdunsten. Nach vollständigem Erkalten setzt man jetzt $^1/_2$ Ccm. einer alkalischen, absolut säurefreien Lösung von Chlorzink (spec. Gew. 1,2) hinzu, rührt längere Zeit gut um, wodurch die Ausscheidung des Niederschlags sehr beschleunigt wird und lässt dann 3 — 4 Tage mit einer Glasplatte bedeckt im Keller stehen. Nach Ablauf dieser Zeit bringt man die abgeschiedenen Krystalle auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter und benutzt zum Ausspülen immer wieder das erst erhaltene Filtrat. Ist dann alles Chlorzink-Kreatin auf das Filter gebracht, so wäscht man, sobald die Mutterlauge völlig abgelaufen ist, solange mit kleinen Mengen Weingeist aus, bis dieser farblos abläuft und nicht mehr auf Chlor reagirt. Das Filter mit dem Kreatininchlorzink wird dann bei 100° getrocknet und gewogen.

Zum Nachweis des Kreatinin im Harne bedient man sich am Besten derselben Methode, welche soeben für die quantitative Bestimmung empfohlen ist, vergl. ausserdem §. 111.

Zum Nachweis des Xanthin im Harne verfährt man nach §. 104.

Im normalen Zustande scheidet ein Mensch nach Neubauer täglich 0,6 bis 1,3 grm. Kreatinin im Harne aus.

Bestimmung des Stickstoffgehalts im Harne nach Seegen*).

197. Obwohl es nicht im Plane dieser Schrift liegt, elementaranalytische Methoden zu schildern, mag doch ihrer häufigen Anwendbarkeit wegen diese Seegen'sche Methode, die im Wesentlichen sich auf frühere Methoden von Will und Varrentrapp und Voit

*) Zeitschr. für analyt. Chem. 1864. S. 155.

stützt, hier als Bauschbestimmung des Stickstoffs im Harne Platz finden.

Ein starker Glaskolben von etwa 100 Ccm. Inhalt mit 10 bis 12 Cm. langem Halse dient zur Aufnahme des mit Natronkalk zu erhitzenden Harns. Dieser Kolben ist verschlossen mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, in dessen eine Bohrung eine rechtwinklich gebogene Glasröhre eingesetzt ist, deren äusseres Ende durch ein Kautschukrohr mit dem WILL-VARRENTRAPP-schen Apparate in Verbindung gesetzt ist. Durch die zweite Bohrung ist eine etwa 2 mm. weite, oben ausgezogene und zugeschmolzene Glasröhre eingefügt, so dass ihr unteres offenes Ende im Bauche des Kolbens sich befindet.

Der Kolben wird in eine kleine Sandcapelle von Kupfer gestellt, eine Blechhülse umgiebt dann noch den Kolbenhals bis hinauf zum Stopfen.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 5 Ccm. Harn genau abgemessen in den Kolben gebracht, grosser Ueberschuss des vorher geglühten und wieder erkalteten Natronkalk darauf gebracht, der Stopfen aufgesetzt, und das doppelt rechtwinklig gebogene Rohr mit dem WILL-VARRENTRAPP'schen Apparate, in welchen man 20 Ccm. der titrirten Normalschwefelsäure (vergl. 183. Anm.) hatte einfliessen lassen, verbunden. Den in die Sandcapelle eingesetzten Kolben umgiebt man mit Sand bis zum Rand der Kapelle, so dass die Blechhülse im Sande steht, und erhitzt nun durch einen BUNSEN'schen Brenner die Capelle, solange noch Gasentwickelung bemerkbar ist. Dann kneipt man die ausgezogene Spitze des zugeschmolzenen Glasröhrchen am Kolben ab und saugt durch ein mit einem Kautschukrohr am freien Ende des WILL-VARRENTRAPP'schen Apparates angefügtes Glasrohr langsam einige Zeit atmosphärische Luft durch beide Apparate, um die letzten Spuren Ammoniak aus dem Kolben in die Schwefelsäure zu bringen. Dann giesst man die Schwefelsäure in einen Kolben aus, spült mit Wasser nach und titrirt nun mit der Normalnatronlauge, (vergl. §. 183. Anm.) wie viel freie Schwefelsäure noch vorhanden ist. 1 Ccm. bei dem Versuch durch Ammoniak gesättigter Schwefelsäure entspricht dann 0,014 grm. N.

Nachweis und Bestimmung des Albumin im Harne.

198. Die in §. 135. beschriebenen Reactionen sind ohne Weiteres zur Untersuchung auf Albuminstoffe im Harne, der nöthigenfalls vorher filtrirt werden muss, anwendbar; auch die Unter-

scheidung der einzelnen Albuminstoffe von einander kann ohne andere Vorbereitungen direct nach den in den Paragraphen 138 bis 150. gegebenen Reactionen ausgeführt werden.

Die einfachste und beste Probe auf Albuminstoffe im Harne bleibt immer die folgende: Eine Portion Harn wird im Probirglase zum Kochen erhitzt, entsteht Niederschlag oder Trübung, so können sie von Eiweiss oder phosphorsaurem Kalke (kohlensaurem Kalke bei Pflanzenfressern) herrühren; löst sich der Niederschlag nicht auf Zusatz von Salpetersäure oder entsteht ein Niederschlag erst nach Zusatz dieser Säure, so enthält der Harn Albumin. Es ist vielfach versucht, die Quantität des Albumin im Harne nach der Höhe des flockigen Niederschlags zu schätzen, der nach der Coagulation eines bestimmten Volumen des eiweisshaltigen Harns im Probirglase sich nach bestimmter Zeit abgesetzt hat. Es ist diese Schätzung aber eine so trügerische, dass sie kaum einen Anhaltspunct gewähren kann.

Zur quantitativen Bestimmung des Albumin sind ausser den Methoden der Wägung des durch Coagulation ausgeschiedenen Albumin noch eine Titrirungsmethode und die Untersuchung mit dem SOLEIL-VENTZKE'schen Polarisationsapparate empfohlen. Die von BOEDEKER*) angegebene Titrirung beruht darauf, dass Albumin in essigsaurer Lösung durch Ferrocyankalium vollkommen gefällt wird. Diese Methode ist ziemlich umständlich und giebt Resultate, die oft sehr erheblich von denen abweichen, welche durch Wägung des durch Coagulation ausgefällten Albumin aus demselben Harne gewonnen werden.

Ist der Harn nicht zu dunkel gefärbt und hinreichend klar, so ist die Untersuchung des Albumingehaltes mittelst des Polarisationsapparates nicht allein schnell ausführbar, sondern auch bis auf 0,1 pCt. Fehlergrenze genau. Je dunkler gefärbt und je trüber der Harn ist, desto ungenauer ist die Bestimmung und oft ist sie ganz unmöglich. Trübungen die durch Filtriren nicht zu entfernen sind, können oft durch einen Tropfen Essigsäure oder einige Tropfen kohlensaures Natron oder Kalkmilch ohne Nachtheil für die spec. Drehung des Albumin gefällt werden, man erhält dann durch Filtration einen leicht und genau im Saccharimeter zu untersuchenden Harn, in einigen Fällen gelingt aber auch dies nicht.

Zur Bestimmung des Albumingehaltes mit dem Polarisationsapparate verfährt man nach den §. 21. und §. 22. gegebenen Vor-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111. S. 195.

schriften. Man füllt, wenn die Flüssigkeit klar genug erscheint, eine 200 mm. lange Röhre mit derselben, sieht durch die gefüllte Röhre der Länge nach gegen das Licht, um zu erkennen, ob die Flüssigkeit hell genug erscheint; ist dies nicht der Fall, so füllt man eine nur 100 mm. lange Röhre, macht mit dieser dieselbe Probe und ist die Flüssigkeit in der Röhre klar durchsichtig, so legt man die Röhre in den Apparat ein, nachdem man sich von dem richtigen Stande des O Punctes am Instrumente überzeugt hat, macht die Farbe der beiden Seiten des Gesichtsfeldes gleich und liest an Scala und Nonius den Gehalt an Albumin in Grammen für 100 Ccm. Harn ab, wenn die Röhre 100 mm. lang ist. War die Röhre 200 mm. lang, so ist die Angabe der Scala noch durch 2 zu dividiren, um den Procentgehalt des Harns zu erhalten.

In allen Fällen, wo der Polarisationsapparat von VENTZKE nicht zu Gebote steht oder wegen dunkler Farbe des Harns u. s. w. nicht anwendbar erscheint, ist eine der im Folgenden beschriebenen Wägungsmethoden zur Bestimmung des Albumingehalts zu empfehlen.

Bestimmung des Albumin im Harne durch Wägung.

1. Methode von SCHERER.

199. Man misst vom filtrirten Harne 30 oder 50 oder 100 Ccm. in eine hinreichend geräumige Porcellanschale ab, erhitzt unter gutem Umrühren über einer kleinen Flamme (nicht auf dem Wasserbade) zum Kochen, fügt falls keine gut flockige Gerinnung des Albumin erfolgt, vorsichtig einige Tropfen sehr verdünnter Essigsäure hinzu, erhitzt wieder zum Sieden und prüft abermals, ob die Flüssigkeit über dem Coagulum klar erscheint. Ist dies erreicht, so filtrirt man noch heiss durch ein kleines bei 120^0 getrocknetes und gewogenes Filter, sammelt auf demselben das ganze Coagulum, wäscht gleich nach dem Ablaufen der Flüssigkeit mit warmem Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol sorgfältig aus, trocknet dann Filter und Coagulum im Luftbade bei 120^0 längere Zeit und wägt nach Erkalten über Schwefelsäure, trocknet nochmals einige Zeit und wägt wieder. Zeigt sich noch Gewichtsabnahme so ist solange zu trocknen, bis die Wägungen übereinstimmen. Man verbrennt dann das trockne gewogene Filter mit dem Albumin, wägt die Asche und zieht ihr Gewicht nach Abzug der Filterasche vom Gewichte des Albumin ab.

Bei dieser Bestimmung wird stets etwas zu wenig gefunden, da auch beim vorsichtigsten Ansäuren mit Essigsäure etwas Albu-

min gelöst bleibt. Ist der Harn sehr reich an Albumin, so verdünnt man ihn vor dem Kochen mit seinem doppelten Vol. oder noch mehr Wasser.

2. BERZELIUS's Methode.

200. Am Genausten wird das Gewicht des Albumin im Harne ermittelt, indem man 30 oder 50 Ccm. filtrirten und mit Essigsäure angesäuerten Harn in einer kleinen Schale im Wasserbade zur möglichsten Trockne verdunstet, den Rückstand mit heissem Wasser und dann noch mit Alkohol gut auszieht, durch gewogenes Filter filtrirt, auf diesem den Rückstand sammelt, gut trocknet und wägt. Blieb in der Schale etwas Albumin zurück, so wird auch diese getrocknet mit diesem Reste und nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen. Man legt dann das Filter mit dem Coagulum in die Schale, erhitzt allmählich zum Glühen und zum völligen Veraschen des Albumin und Filter, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt Schale und Asche. Die Berechnung des Procentgehaltes an Albumin ergiebt sich dann für den Harn aus den so gewonnenen Daten so einfach, dass sie nicht weiter auseinandergesetzt zu werden braucht.

Der Gehalt des Harns an Albumin beläuft sich meist nicht höher als 1 grm. selten steigt er bis zu 4 grm. für 100 Ccm.

Untersuchung des Harns auf Traubenzucker und Bestimmung der Quantität desselben durch Circumpolarisation.

201. Der Harn wird nach den Methoden, welche im Paragraph 89. angegeben sind, ohne weitere Vorbereitungen auf Zucker untersucht, falls derselbe frei von Albuminstoffen ist; sind diese darin enthalten, so sind sie zunächst durch Kochen unter Zusatz von einigen Tröpfchen Essigsäure und Lösung von Glaubersalz vergl. §. 136. auszufällen, zu filtriren und das Filtrat zu prüfen. Da beim Stehen des Harns der Zucker allmählich durch Gährung zerlegt wird, ist die Untersuchung stets mit dem frischen Harne anzustellen.

Die Angabe von CAILLIAU, dass man mit Chloroform Zucker im Harne nachweisen könne, beruht auf Täuschungen.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzucker im Harne geschieht durch Circumpolarisationsmessung, Titrirung, oder Wägung der bei der Gährung mit Hefe gebildeten Kohlensäure.

Der Gehalt eines normalen oder wenigstens nicht diabetischen

Harns an Zucker ist bei jeder Diät so gering, dass eine directe Bestimmung desselben mittelst des Polarisationsapparates unmöglich ist. Man könnte eine grosse Quantität Harn mit Bleizuckerlösung fällen, filtriren, das Filtrat mit Bleiessig und etwas Ammoniak fällen, den Niederschlag in Alkohol zertheilt mit Schwefelwasserstoff zerlegen, filtriren, das Filtrat mit Thierkohle entfärben und bei mässiger Temperatur auf ein kleines Volumen abgedampft im Polarisationsapparate untersuchen. Hat man das ursprüngliche Harnvolumen ebenso das Volumen des eingedampften Alkoholextractes bestimmt, so sind mit der bestimmten Circumpolarisation und Länge des Beobachtungsrohrs alle Momente zur Berechnung gegeben. Sind z. B. $1/_2$ Liter Harn in dieser Weise gefällt u. s. w. und endlich 21 Ccm. Alkoholextract nach dem Eindampfen erhalten und geben diese + 0,3 Scalentheile Drehung im VENTZKE'schen Apparate bei 0,2 m. Länge der untersuchten Flüssigkeitschicht, so würden bei 0,1 m. Länge der Schicht + 0,15 Drehung gefunden sein und die 21 Ccm. Alkoholextract enthalten $^{21}/_{100}$. 0,15 grm. oder 0,0315 grm. Traubenzucker. Da nun dies der ganze Gehalt der $1^1/_2$ Liter Harn im Traubenzucker repräsentirt, so enthalten also 1,5 Liter 0,0315 grm. Zucker oder 1 Liter Harn enthält 0,021 grm. Zucker. In der gleichen Weise kann der Harn von Schwangern u. s. w. untersucht werden.

Diabetischer Harn kann meist ohne alle Vorbereitung im Polarisationsapparate mit hinreichender Genauigkeit untersucht werden, wenn es nur völlig klar filtrirt ist. Durch Entfärbung mittelst Blutkohle erreicht man grössere Genauigkeit, doch stört die Farbe des Harns nicht bedeutend bei der Untersuchung mit dem VENTZKE-schen Apparate, während der MITSCHERLICH'sche Apparat (vergl. §. 19.) viel genaueres Resultat giebt, wenn die Flüssigkeit völlig farblos ist. Da die spec. Drehung des Traubenzuckers + 56° ist, so ist die Berechnung des Zuckergehalts im diabetischen Harne nach der Untersuchung mit diesem Apparate schnell auszuführen nach der Formel $x = \frac{100 \cdot \alpha}{56}$, in welcher x der gesuchte Gehalt in Gramme für 100 Ccm. Harn und α die beobachtete Drehung für gelbes Licht bei 0,1 m. Länge der untersuchten Flüssigkeitsschicht im Beobachtungsrohre bedeutet (vergl. §. 20).

Im VENTZKE'schen Apparate geben Scala und Nonius ohne Weiteres den Gehalt des Harns an Zucker in Gramme für 100 Ccm. an, wenn die Länge der Flüssigkeitsschicht 0,1 beträgt. Im Ue-

brigen enthalten für diese Circumpolarisationsbestimmungen §. 21 und 22. die nöthige Anleitungen.

Complicationen für diese Bestimmungen bietet der Gehalt des Harns, dessen Zuckerprocente zu ermitteln sind, an Albumin und Gallensäuren. Ist ein diabetischer Harn zu untersuchen, so ist es nicht nöthig, auf etwa zugleich enthaltene Gallensäure Rücksicht zu nehmen, da es nicht vorkommt, dass der Gehalt des Harns an diesen Stoffen gross genug wird, um eine bemerkbare Drehung bei 0,2 m. Länge des Beobachtungsrohrs zu bewirken. Hat man dagegen nach der obigen Angabe mit Bleiessig und Ammoniak gefällt u. s. w. und untersucht schliesslich den eingeengten Alkoholauszug im Polarisationsapparate, so kann sehr wohl eine erhebliche Rechtsdrehung, die durch Gallensäure bewirkt wird, beobachtet werden. Ist diese Drehung allein durch Zucker bewirkt, so verschwindet sie vollständig nach Zusatz von Hefe zur eingedampften (zur Entfernung des Alkohols) und mit etwas Wasser gemischten Flüssigkeit, wenn die Hefe bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage auf die Flüssigkeit einwirkt. Man filtrirt darauf die Flüssigkeit, wäscht mit etwas Alkohol nach, verdunstet auf kleines Volumen, misst dasselbe, und bestimmt die Circumpolarisation. Ist eine Rechtsdrehung noch vorhanden, so kann diese nur von Gallensäure herrühren.

Enthält der Harn neben Zucker auch Albumin, so ist dies durch Kochen von 100 Ccm. Harn unter Zusatz von ein Wenig Essigsäure zu coaguliren und man verfährt zum Zwecke der Zuckerbestimmung in allen Stücken mit dem Harne, wie es für die Harnstoffbestimmung §. 190. angegeben ist, gleichgültig, ob man den Harn dann direct oder nach Fällung mit Bleiessig u. s. w. auf Zucker untersuchen will.

Bestimmung des Traubenzuckers im Harne durch Titrirung mit Fehling'scher Kupferoxydlösung.

202. Anfertigung der Titrirflüssigkeit: Man löst 34,65 grm. reinen krystallisirten Kupfervitriol in etwa 160 Ccm. Wasser auf, löst ferner 173 grm. krystallisirtes, völlig reines weinsaures Kali-Natron in 600 — 700 grm. Natronlauge von 1,12 spec. Gewicht, mischt dann beide Flüssigkeiten gut und verdünnt das Gemisch, bis es gerade 1 Liter beträgt. Die Flüssigkeit zerlegt sich leicht beim Aufbewahren, erhält sich am Besten bei kühler gleichbleibender Temperatur im Dunkeln und in völlig gefüllten und gut verschlossenen Flaschen.

Um im diabetischen Harne mit dieser Flüssigkeit den Zuckergehalt zu bestimmen, prüft man zunächst eine kleine Portion der Kupferlösung im Probirglase, ob sie nach Kochen und nachherigem Stehen, etwa nach einer Stunde, einen Niederschlag von Kupferoxydul zeigt. Ist dies nicht der Fall, so ist sie zur Titrirung geeignet. Man misst von derselben mit Pipette oder Bürette 20 Ccm. ab, lässt sie in einen Kolben fliessen und verdünnt sie mit dem 4fachen Volumen Wasser. Ferner lässt man von dem Harne, dessen Zuckergehalt bestimmt werden soll, 10 Ccm. in einen Messcylinder fliessen, verdünnt durch Wasserzusatz auf 100 Ccm. (ist der Harn nur in geringem Grade zuckerhaltig, so verdünnt man wenig oder gar nicht), mischt gut und füllt mit der Mischung eine Bürette. Man erhitzt nun durch eine kleine Flamme die verdünnte Kupferlösung zum beginnenden Kochen, versetzt zunächst mit 2 Ccm. von dem verdünnten Harn, lässt ein Paar Secunden kochen und beobachtet, ob die Flüssigkeit noch blau bleibt, fügt, wenn dies der Fall ist, 1 Ccm. des verdünnten Harns hinzu, kocht, fügt wieder 1 Ccm. Harn hinzu u. s. w. bis die Flüssigkeit über dem entstandenen rothen Niederschlage von Kupferoxydul farblos geworden ist. Man liest dann ab, wie viel von dem verdünnten Harne verbraucht ist, um das ganze Kupferoxyd der abgemessenen Lösung zu reduciren und berechnet daraus den Procentgehalt des unverdünnten Harns an Zucker.

Von der obigen von FEHLING angegebenen Kupferoxydlösung erfordert 1 Ccm. gerade 5 Milligr. Traubenzucker zur Reduction des Kupferoxyds, 20 Ccm. derselbe entsprechen sonach 0,1 grm. Zucker, die zur völligen Entfärbung der 20 Ccm. Kupferlösung erforderliche Quantität Harn enthält also 0,1 grm. Zucker. War nun z. B. zu den 20 Ccm. Lösung 15,5 Ccm. des verdünnten Harns erforderlich zur völligen Entfärbung und war der Harn auf $^1/_{10}$ verdünnt, so enthalten 1,55 Ccm. Harn 0,1 grm. und 100 Ccm. Harn also $\frac{100 \cdot 0{,}1}{1{,}55}$ oder 6,45 grm. Zucker.

Zur Controle untersucht man eine Portion der durch den Harn entfärbten vom Kupferoxydul abfiltrirten Flüssigkeit mit einigen Tropfen der FEHLING'schen Lösung, ob beim Kochen ein rother Niederschlag entsteht; eine zweite filtrirte Portion der entfärbten Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und mit Ferrocyankalium versetzt. Entsteht bei der ersteren Probe ein rother Niederschlag, so war bereits zuviel Harn bei der Titrirung zugesetzt, ergiebt dagegen die zweite Probe einen braunen Niederschlag,

so war noch etwas Kupferoxyd in Lösung geblieben und also zu wenig verdünnter Harn zugesetzt. Haben diese Proben das eine oder andere Resultat ergeben, so wiederholt man die Titrirung, deren Ende sich jetzt genauer bestimmen lässt, nachdem die Grenzen des Zuwenig oder Zuviel bereits bekannt sind.

Steht die entfärbte Flüssigkeit mit dem Kupferoxydulniederschlag einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, so wird ein Theil des Kupferoxyduls wieder gelöst unter Oxydation und Wiederblaufärbuug der Flüssigkeit; eine begonnene Titrirung ist daher ohne Unterbrechung zu Ende zu führen und eine nachherige Wiederkehr der blauen Farbe beim Stehen an der Luft nicht zu beachten.

Enthält ein Harn nur sehr geringe Spuren von Zucker, so behandelt man ihn mit Bleizuckerlösung, Bleiessig und Ammoniak u. s. w., wie es im vorigen Paragraphen angegeben ist.

Nachdem der Bleiniederschlag in Alkohol zertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zerlegt und das Schwefelblei abfiltrirt ist, wird das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup verdunstet, dieser Rückstand in etwas Wasser gelöst. Man misst das Volumen dieser Lösung, und füllt dann damit eine Bürette, verdünnt dann 10 Ccm. Fehling'scher Kupferlösung mit 40 Ccm. Wasser, mischt gut und lässt von dieser Mischung 5 oder 10 Ccm. genau abgemessen in einen Kolben fliessen und fügt bei schwachem Kochen dieser verdünnten Kupferlösung im Kolben in kleinen Portionen so lange jene Zuckerlösung aus der Bürette hinzu, bis die völlige Entfärbung erreicht ist. Die Berechnung ist dann einleuchtend.

Um Zucker in eiweisshaltigem Harn zu titriren, verfährt man zur vorhergehenden Entfernung des Eiweisses in der Weise wie es behufs der Harnstofftitrirung §. 190. angegeben ist.

Der Gehalt des Harns an Harnsäure bedingt im diabetischen Harne meist keinen wesentlichen Fehler, wollte man dagegen einen normalen Harn direct titriren, so würde man ganz fehlerhafte Resultate erhalten. Das Indican, welches gleichfalls durch Bleiessig und Ammoniak gefällt und in Alkohol gelöst wird, bedingt bei der Titrirung des durch diese Agentien gefällten Zuckers einen nicht zu controlirenden Fehler.

Bestimmung des Traubenzuckers im Harne durch Gährung.

203. Obwohl die Zerspaltung des Zuckers im Harne durch Gährung nie so vollkommen ist, dass die dabei gebildete Kohlen-

säure ein sehr genaues Maass für den Zucker abgeben könnte, ist doch diese Bestimmungsmethode um so weniger zu verwerfen, als sie die sicherste qualitative Controle dafür giebt, ob der Harn geringen oder reichlichen Zuckergehalt besitzt.

Zur Ausführung dieser Probe ist ein Apparat sehr geeignet, den Will und Fresenius zur Kohlensäurebestimmung empfohlen haben; Fig. 7. giebt eine Darstellung des Apparates, welche eine detaillirte Beschreibung überflüssig macht. In den Kolben C bringt man ein Wenig durch Schlämmen mit Wasser und Absitzenlassen gereinigte Hefe, lässt aus einer Bürette oder Pipette 20Ccm. vom Harne darauffliessen, füllt den Kolben D ein Paar Linien hoch mit concentrirter Schwefelsäure, setzt die Stopfen auf beide Kolben luftdicht auf, verschliesst auch die Oeffnung des Röhrchen a mit einem Stöpfchen b und wägt nun den ganzen so gefüllten Apparat. Nach kurzer Zeit wird sich dann beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur der Eintritt der Gährung dadurch bemerklich machen, dass einzelne Luftbläschen in dem Kolben C an die Oberfläche der Flüssigkeit steigen, dann werden auch grössere Luftblasen bald durch die Schwefelsäure im Kolben D streichen; diese Entwickelung wird immer stürmischer im Verlaufe einiger Stunden, man muss jedoch 2 Tage lang stehen lassen, um sicher zu sein, dass die Gährung völlig beendet ist. Ist sie völlig zu Ende, so klärt sich die Flüssigkeit, indem sich die Hefe absetzt und es entweichen keine Gasblasen durch die Schwefelsäure. Man saugt dann, nachdem das Stöpfchen b entfernt ist, mit dem Munde an dem Röhrchen d so lange Luft durch den Apparat, bis man sicher ist, dass alle Kohlensäure, die sich noch in dem Kolben befand, durch atmosphärische Luft ausgetrieben ist, setzt das Stöpfchen b wieder auf und wägt den Apparat abermals. Durch Subtraction des jetzt gefundenen Gewichts von dem früheren Gewichte des Apparates vor der Gährung erhält man das Gewicht der entwichenen Kohlensäure und dies multiplicirt mit 2,045 giebt das Gewicht des Zuckers, welcher in Alkohol und Kohlensäure bei dem Versuche zerfallen war.

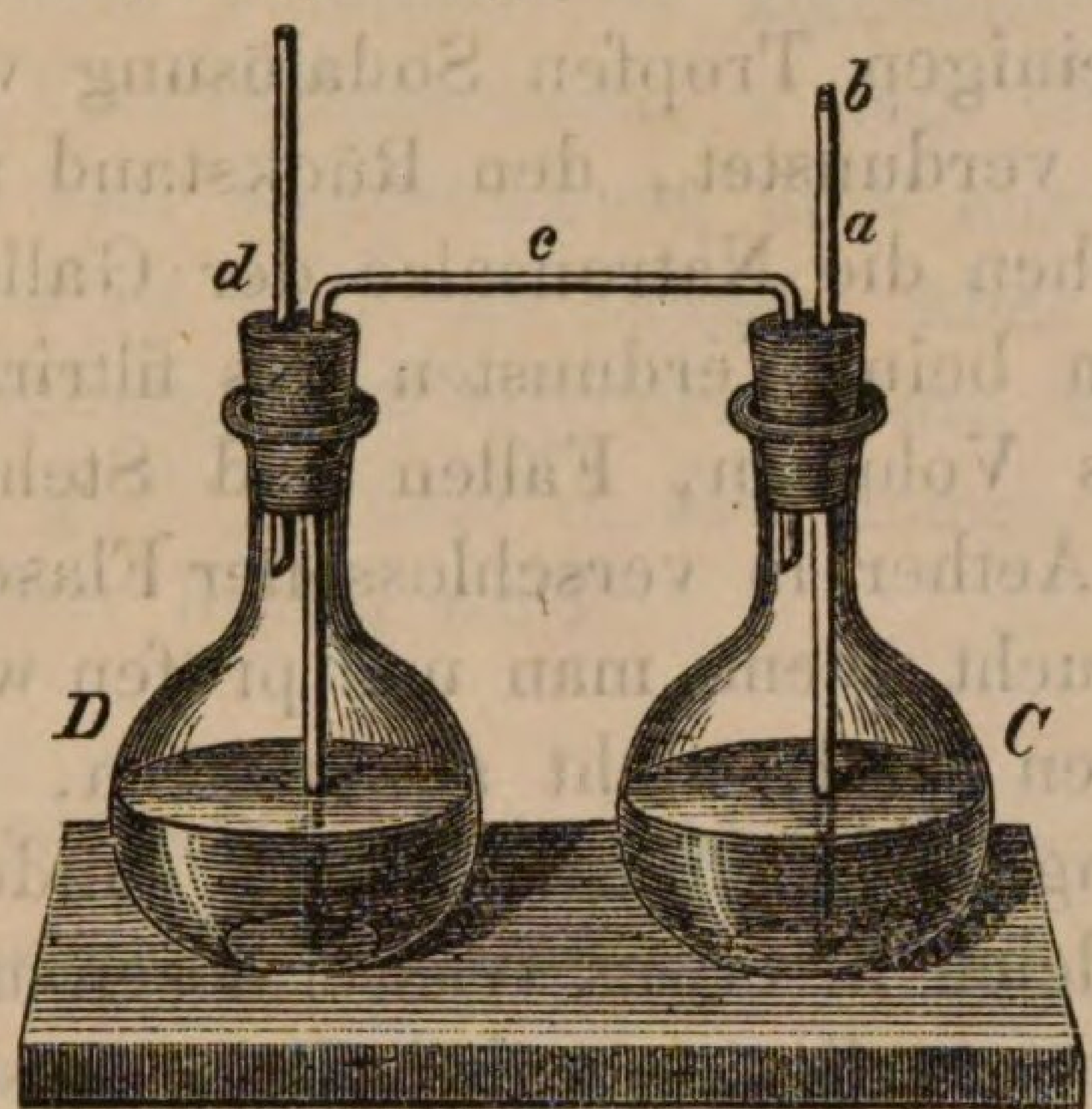


Fig. 7.

Aufsuchung der Gallensäuren im Harne und annähernde Bestimmung ihrer Quantität.

204. Kommt es nur darauf an, zu ermitteln, ob Gallensäuren überhaupt im Harne enthalten sind, so fällt man denselben mit Bleiessig und ein wenig Ammoniak, wäscht den Niederschlag etwas mit Wasser, kocht ihn dann mit Alkohol und filtrirt heiss. Die Bleisalze der Gallensäuren lösen sich in heissem Alkohol und wenn man nun diese Lösung mit einigen Tropfen Sodalösung versetzt im Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht, so gehen die Natronsalze der Gallensäure in Lösung über und werden beim Verdunsten des filtrirten alkoholischen Auszugs auf kleines Volumen, Fällen und Stehenlassen mit einem Ueberschuss von Aether in verschlossener Flasche oft krystallisirt erhalten. Man braucht, wenn man nur prüfen will, ob es im Allgemeinen Gallensäuren sind, nicht abzuwarten, bis die durch Aether bewirkte Fällung krystallinisch wird, sondern kann den harzigen Niederschlag gleich in etwas Wasser lösen und die PETTENKOFER'sche Probe damit anstellen (vergl. §. 78.), ausserdem im Polarisationsapparate die Rechtsdrehung der concentrirten Lösung der Natronsalze constatiren; wünscht man aber zu erfahren, ob Glycocholsäure, Taurocholsäure oder Cholalsäure zugegen sind, so lässt man die durch Aether gefällten Natronsalze am Besten zunächst krystallisiren, giesst dann den Aether ab, löst die Krystalle in wenig Wasser und versetzt mit einem Tropfen Chlorbariumlösung. Entsteht ein Niederschlag, so ist Cholalsäure zugegen, im Uebrigen verfährt man nach §. 115.

Der Gehalt des Harns an Gallensäure ist selbst bei sehr hochgradigem Icterus nur sehr unbedeutend.

Um ihn annähernd zu bestimmen, verfährt man, was die Isolirung der Gallensäure in einem gemessenen Volumen (mindestens 400 Ccm. Harn) anbetrifft, so wie es oben bezüglich des qualitativen Nachweises angegeben ist. Die alkoholische Lösung der gallensauren Natronsalze nöthigenfalls durch etwas Thierkohle entfärbt und auf ein kleines Volumen eingeengt wird jetzt zunächst gemessen und dann im SOLEIL-VENTZKE'schen Polarisationsapparate die Drehung bestimmt.

Da nun die spec. Drehung der Cholalsäure als Natonsalz in alkoholischer Lösung + 31°,4 beträgt, die des Zuckers + 56°, die VENTZKE'sche Scala aber in jedem Scalentheil $^1/_{100}$ der spec. Drehung des Traubenzuckers entspricht, so findet man nach der

Formel $\frac{\alpha . 56}{31,4} = p$ den Procentgehalt der alkoholischen Lösung an Cholalsäure und nach der Formel $\frac{v}{100} \cdot \frac{\alpha . 56}{31,4} = x$ das Gewicht der Cholalsäure. In dieser Formel entspricht α der beobachteten Drehung bei 0,1 m. Länge der untersuchten Flüssigkeitsschicht, v dem Volumen der alkoholischen Lösung der gallensauren Salze in Cubiccentimetern, x dem Gewichte der Cholalsäure darin. Es ist hier angenommen, dass nur Cholalsäure im Harne enthalten sei, dies ist wohl nie richtig, aber der durch die Verschiedenheit der Drehung von Glycocholsäure und Cholalsäure bewirkte Fehler ist so gering, dass er fast immer in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegen wird.

Nachweis und Isolirung von Allantoïn, Leucin und Tyrosin, Milchsäure, fetten flüchtigen Säuren, Phenylsäure etc. im Harne.

205. Zum sicheren Nachweis von Leucin und Tyrosin im Harne ist es nöthig, wenigstens einigermaassen diese Stoffe von anderen zu isoliren. Das Tyrosin scheidet sich bei sehr reichem Gehalte des Harns zum Theil in feinen Krystallnadeln als Sediment aus. Es löst sich dann leicht nach dem Abfiltriren in Ammoniak und krystallisirt beim Verdunsten des Ammoniak in feinen seidenglänzenden Nadeln wieder aus. Dieses Vorkommen eines Sedimentes von Tyrosin ist jedoch ein äusserst seltenes. Mit dem aus Ammoniak umkrystallisirten Tyrosin sind dann die §. 102. angegebenen Reactionen anzustellen.

Um Leucin und Tyrosin aus dem Harne darzustellen, fällt man mit Bleiessig und filtrirt, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und verfährt auch im Uebrigen ganz wie es im §§. 101. und 102. angegeben ist.

Zur annähernden Bestimmung der Quantität ist kein anderes Mittel bekannt als die möglichste Isolirung durch Umkrystallisiren und Wägung.

Die Aufsuchung von Allantoïn im Harne geschieht nach der S. 142. beschriebenen Darstellungsmethode; zum Beweis, dass man Allantoïn vor sich hat, ist wenigstens die Analyse der Silberverbindung erforderlich.

Auch hinsichtlich des Nachweises von Milchsäure, flüchtigen fetten Säuren der Gruppe $C_nH_nO_4$ und der Phenylsäure, Tauryl-

säure, Damolsäure, Damalursäure ist auf das in der dritten Abtheilung bei diesen einzelnen Körpern Angegebene zu verweisen. Ebenso ist über Indican und Indigo in den §§. 117. und 118. bereits das Wichtigere erörtert.

Unterscheidung der Farbstoffe des Harns.

206. Von besonderer Wichtigkeit ist die Auffindung von Gallenfarbstoffen und dem näheren Zersetzungsproducte des Blutfarbstoffs im Harne. Zum Nachweis des letzteren des Methämoglobin dient besonders das Verhalten im Spectrum, welches keine Verwechselung mit irgend einem der bis jetzt untersuchten Farbstoffe, die im Harne vorkommen zulässt. Ein durch Methämoglobin roth, braun bis schwarz gefärbter Harn giebt beim Kochen flockigen Niederschlag von Haematin und einen Eiweisskörper, der nicht hinreichend untersucht ist, Zusatz von Mineralsäuren bringt denselben Niederschlag hervor, besonders Salpetersäure. Im Spectrum untersucht zeigt ein solcher Harn den characteristischen Streifen vergl. §. 154.

Haemoglobin selbst kommt nur in unversehrten Blutkörperchen im Harne vor, man entdeckt es entweder 1. durch mikroscopische Untersuchung des Sedimentes, welches sich beim Stehen binnen einiger Stunden absetzt, 2. durch die Prüfung des Harns im Spectrum, wo sich noch bei geringem Gehalte an Blutkörperchen die characteristischen Streifen zeigen vergl. §. 151. und Tafel I Fig. 5. 3. durch eine Probe, die von Heller angegeben ist, die aber Haemoglobin von Methämoglobin und Haematin nicht unterscheiden lässt.

Man versetzt nämlich eine Portion des zu untersuchenden Harns mit etwas Natronlauge, erhitzt zum Kochen und lässt dann einige Zeit stehen; der flockige Niederschlag von phosphorsaurem Kalk und Magnesia nimmt grünliche bis rothe Farbe an, wenn der Harn Blutkörperchen oder Methämoglobin enthält. Diese Färbung ist durch Haematin bewirkt, welches durch Zerlegung des Haemoglobin oder Methämoglobin entstanden, von dem Phosphate mit niedergerissen wird. Haematin selbst ist wohl im frischen Harn nie aufgefunden.

Gallenfarbstoffe weist man im Harne durch Salpetersäure am Besten in der Weise nach, dass man etwas starke Salpetersäure, die in der Sonne gestanden hat, in ein Probirglas bringt, das Glas schräg geneigt hält und den zu untersuchenden Harn vorsichtig auf die Salpetersäure fliessen lässt. Man lässt dann

einige Minuten ohne umzurühren stehen; ist Gallenfarbstoff zugegen, so zeigen sich gefärbte Ringe an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, die unten gelb, darüber roth, dann violett, blau, zu oberst grün gefärbt sind. Gelbe, rothe, braune Ringe giebt auch der normale Harn; ist aber Gallenfarbstoff vorhanden, so sind in allen Fällen Grün und Violettroth deutlich zu unterscheiden, wenn auch Blau oft dazwischen undeutlich ist.

Diese Probe ist äusserst scharf, wenn sie in der angegebenen Weise ausgeführt wird. Aus stark icterischem Harne kann man oft durch Schütteln mit Chloroform, Abgiessen von demselben, Verdunsten des Chloroform, nochmaliges Lösen des Rückstandes in wenig Chloroform und Verdunstenlassen auf dem Uhrglase rothe rhombische Prismen von Bilirubin erhalten, welche mit Salpetersäure mikroskopisch sehr schön die Regenbogenfarben zeigen, in Alkalien sich leicht lösen und an der Luft bald eine grüne Lösung geben. Rücksichtlich der weiter zu beachtenden Verhältnisse vergl. §. 126. Hinsichtlich der Reactionen des normalen braunen und der pathologischen rothen Farbstoffe ist im §. 131. bereits das Wichtigere, soweit etwas bekannt ist, auseinandergesetzt.

Harnniederschläge, Harnsteine, Nierensteine.

Allgemeines.

207. Harnsteine und Harnsedimente können organisirte und chemische, nicht organisirte Körper enthalten. Auf die organisirten Theile derselben, Blutkörperchen, Eiterkörperchen, die sogenannten Fibrin- oder Nierencylinder u. s. w., die durch ihre mikroskopischen Formen zu erkennen sind, kann hier nicht Rücksicht genommen werden, aber auch die chemischen Ausscheidungen im Harne bieten schon grosse Mannigfaltigkeit. Von anorganischen Körpern sind besonders phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak in diesen Sedimenten häufig; von organischen Oxalsäure, Harnsäure, erstere stets als Kalksalz, letztere frei oder an Kali, Natron, Ammoniak, Kalk gebunden; seltener erscheinen bei Menschen in den Sedimenten kohlensaurer Kalk, Xanthin, Cystin, Tyrosin, Fette. Schwefelsaurer Kalk wurde einmal als Sediment im menschlichen Harne gefunden.*) Bei Pflanzenfressern tritt kohlensaurer Kalk häufig als Harnsediment auch in Blasensteinen auf; oxalsaurer Kalk ist im Pferdeharn häufig als Sediment gefunden, und bildet zuweilen grosse krystallinische Concremente bei

*) Valentiner Med. Centralbl. 1863. S. 913.

Schweinen. Concremente von phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak und phosphorsaurem Kalke sind bei Thieren pathologisch nicht selten.

Mikroskopische Untersuchung der Harnsedimente.

Man lässt den zu prüfenden Harn in völlig reinem Gefässe einige Minuten bis Stunden an einem kühlen Orte stehen. Enthält der Harn nur Fette als kleine Oeltröpfchen, so lagert sich überhaupt kein Niederschlag ab, in allen anderen Fällen werden sich bald die Sedimente am Boden abgesetzt haben, so dass man den grössten Theil der Flüssigkeit klar abgiessen kann. Man nimmt dann von dem Reste der Flüssigkeit, welcher das Sediment enthält, mit einer kleinen Pipette (einer an einem Ende ausgezogenen und im verengten Theile abgeschnittenen Glasröhre) eine Probe heraus, bringt einen Tropfen auf den Objectträger, legt das Deckglas auf und untersucht bei 200—300facher Vergrösserung mit dem Mikroscope. Farblose Krystalle können bestehen aus phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak, saurem phosphorsauren Kalke, schwefelsaurem oder oxalsaurem Kalke, Cystin, Tyrosin und zwar bilden schwefelsaurer Kalk und Tyrosin feine Nadeln, saurer phosphorsaurer Kalk rhombische Prismen, Cystin sechsseitige oder rhombische Tafeln, oxalsaurer Kalk tetragonale Octaëder, phosphorsaure Magnesia-Ammoniak 3 oder 4 oder 6 sechsseitige grosse Prismen mit schrägen Endflächen, oft sind sie den Octaëdern des oxalsauren Kalks ähnlich, wenn die Prismen kurz sind, meist erscheint dies Salz in der sogenannten Sargdeckelform (dreiseitigem Prisma, auf dessen einer Kante eine Fläche in gleicher Zone aufgesetzt ist und mit zwei gegen einander stark geneigten schrägen Endflächen). Farblose Kugeln und rundliche Knollen oder dumbbells bestehen aus kohlensaurem oder oxalsaurem Kalke. Gelb oder roth oder braun gefärbte Krystalle in Harnsedimenten bestehen stets aus Harnsäure. Gelbe oder röthlich braune Kugeln, Knollen, Stechapfel- oder Morgensternformen bilden harnsaure Salze, doch ist ihre Färbung in alkalischen Harnen oft kaum bemerkbar. Feine hinsichtlich ihrer Form nicht bestimmbare Körnchen und Kügelchen bilden harnsaure Salze, phosphorsaurer Kalk, Xanthin.

Man lässt dann einen Tropfen starker Essigsäure zur Probe unter das Deckglas fliessen: Gelöst werden phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk (letzterer meist mit erkennbarer Gasentwickelung) phosphorsaure Magnesia-Ammoniak; ungelöst bleiben schwefelsaurer und oxalsaurer Kalk, Cystin, Harnsäure. Harnsaure Salze werden unter vorausgehender theilweiser oder vollständiger

Lösung durch die Essigsäure in Krystalle von Harnsäure verwandelt. Um über die Gegenwart von harnsauren Salzen in Sedimenten Sicherheit zu erhalten, lässt man die Probe mit 1 Tropfen Essigsäure mehrere Stunden stehen und prüft dann mit dem Mikroskope, ob sich gefärbte Krystalle abgeschieden haben.

Waren die Krystalle nicht gelöst durch Essigsäure, so lässt man zu einer dritten Probe einen Tropfen Salzsäure fliessen, ungelöst bleibt dann nur Harnsäure und schwefelsaurer Kalk.

Besteht das Sediment aus schwefelsaurem Kalk, so löst es sich in viel Wasser auf, aber auch Tyrosin, Xanthin, Harnsäure und harnsaure Salze selbst phosphorsaure Magnesia-Ammoniak sind nicht völlig unlöslich in Wasser.

Durch einen Tropfen Aetzammoniak werden harnsaure Salze, oxalsaurer oder phophorsaurer oder schwefelsaurer Kalk nicht verändert; Tyrosin, Cystin, Xanthin lösen sich leicht darin auf, Krystalle von freier Harnsäure werden allmählich oberflächlich arrodirt und mit Körnchen besetzt.

Enthält der Harn eine Trübung allein durch Fett in molecularer feinster Zertheilung, so wird er durch Schütteln mit Aether in einer Flasche klar. Der Aether nach einiger Zeit abgegossen giebt beim Verdunsten eine fettige Masse, die in den wenigen bisher untersuchten Fällen aus den gewöhnlichen Fetten Oleïn, Palmitin, Stearin bestanden hat. Ein solcher fetthaltiger sogenannter chylöser Harn wird nur sehr selten beobachtet, er scheint in allen Fällen albuminhaltig gewesen zu sein.

Auf dem Harne der Schwangern befindet sich meist ein fettiges schillerndes Häutchen, welches mit dem Namen Kyesteïn belegt ist. Dieser Namen bezeichnet keinen chemisch definirbaren Körper.

Die harnsauren Salze unterscheiden sich von den meisten andern erwähnten Bestandtheilen der Sedimente dadurch, dass sie sich beim Erwärmen mit dem Harne auf Bluttemperatur leicht auflösen, nur das Tyrosin löst sich auch und noch leichter in heissem Wasser, unterscheidet sich aber durch seine Krystallform. Nach Heintz enthalten die harnsauren Salze als Sedimente im Harne Kalk oder Kali, wenn sie feinkörnig erscheinen.*)

Saurer phosphorsaurer Kalk ist nur sehr selten in stark saurem Harne gefunden, wegen seiner Krystallform könnte er nur

*) Bence Jones Chem. Centralbl. 1862. S. 316.
Heintz ebendaselbst 1863. S. 524.

mit Harnsäure oder phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak verwechselt werden. Die Löslichkeit in Säuren unterscheidet dies Salz von Harnsäure und sein Vorkommen im scharf saurem Harne lässt keine Verwechselung mit dem Ammoniak-Magnesia-Phosphat zu, da dies nur im alkalischen Harne erscheint.

Der gewöhnliche neutrale phosphorsaure Kalk kann im alkalischen, neutralen oder sehr schwach sauren Harne als Sediment auftreten, im alkalischen ist er stets als Sediment enthalten und im zersetzten Harne stets mit Magnesia-Ammoniak-Phosphat oft auch mit harnsauren Salzen gemengt. Seine Unlöslichkeit in Ammoniak unterscheidet ihn von Xanthin, die Löslichkeit in Säuren ohne nachherige Ausscheidung von Krystallen sowie die Unlöslichkeit in warmem Wasser von harnsauren Salzen.

Der oxalsaure Kalk in seinen ausgebildeten Krystallen nur mit phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak zu verwechseln, unterscheidet sich von diesem Salze durch die Unlöslichkeit in Essigsäure. Wenn er in Kugeln und dumbbells den harnsauren Salzen und kohlensaurem Kalke ähnlich erscheint, ist gleichfalls die Unveränderlichkeit in Essigsäure und Unlöslichkeit in warmem Wasser für dies Salz characteristisch.

Der schwefelsaure Kalk dem Tyrosin in der Krystallform ähnlich unterscheidet sich durch die Schwerlöslichkeit in Ammoniak von diesem, sowie durch Feuerbeständigkeit.

Der kohlensaure Kalk ist hinreichend characterisirt, wenn sich ein körnig kugeliges Sediment mit Aufbrausen in Säuren löst.

Phosphorsaure Magnesia-Ammoniak kommt nur im alkalischen Harne vor, ist stets gut krystallisirt, in Essigsäure leicht löslich und deshalb mit keinem andern hier in Betracht kommenden Körper zu verwechseln. Die Krystalle sind nie, wie HASSALL und BEALE angeben, im icterischen Harne gefärbt, sie sind vielmehr stets farblos.

Harnsäure bildet meist rhombische Tafeln; ihre gelbe bis braune Färbung, Unlöslichkeit in Salzsäure und in Ammoniak unterscheiden sie von allen andern hier wichtigen Körpern.

Tyrosin in feinen Nadeln krystallisirt löst sich leicht in Ammoniak.

Xanthin wohl stets amorph ist gleichfalls in Ammoniak löslich, schwerer in Salzsäure, sehr schwer in heissem Wasser.

Cystin stets in den oben geschilderten Krystallen sich darstellend, ist unlöslich in heissem Wasser, leicht löslich in Ammoniak.

Diese 3 Körper Tyrosin, Xanthin und Cystin geben Krystalle

beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung. Die in dem dritten Abschnitte bei der Betrachtung der einzelnen Stoffe beschriebenen Reaction insbesondere die Murexidprobe für Harnsäure, die Probe mit Salpetersäure und Kalilauge für Tyrosin und Xanthin, die Probe mit Kalilauge auf Silberblech für Cystin u. s. w. geben die weitere Bestätigung für die Erkennung der einzelnen Körper.

Enthalten die Sedimente mehrere Körper gemengt, deren Unterscheidung im Gemenge nicht mit Sicherheit gelingt und ist genügendes Material vorhanden, so sammelt man eine Quantität davon durch Abgiessen oder Filtriren und trennt die einzelnen Bestandtheile zu ihrem Nachweise nach der im folgenden Paragraphen angegebenen Methode.

Qualitative Analyse der Harnsedimente und der Concretionen in den Harnwegen.

208. Eine kleine Probe der zu analysirenden Substanz erhitzt man zunächst auf Platinblech; zeigt sich keine Schwärzung, so kann die Analyse der Substanz nach den in §. 164. bis §. 176. angegebenen Methoden der Untersuchung auf anorganische Stoffe ausgeführt werden. Verkohlt die Substanz, so fragt es sich, ob nach völligem Verbrennen der Kohle Asche zurückbleibt.

1. Eine grössere Portion des Sedimentes, Gries u. s. w. wird darauf in einem kleinen Mörser möglichst fein zerrieben, das Pulver in kochendes Wasser gebracht, einige Zeit darin digerirt, dann heiss filtrirt und mit heissem Wasser der Rückstand ausgewaschen, das Filtrat in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen abgedampft, dann einige Stunden an kühlem Orte stehen gelassen.

Das Wasserextract kann enthalten: harnsaures Alkali, freie Harnsäure, etwas phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, schwefelsauren Kalk, Tyrosin (letzteres ist nie in Gries oder Steinen sondern nur äusserst selten als weiches Sediment gefunden) und alle diese Stoffe scheiden sich beim Abdampfen und Stehenlassen fast vollständig wieder aus.

Hat sich kein Niederschlag gebildet, so prüft man eine kleine Portion der Flüssigkeit auf Platinblech, ob sie überhaupt etwas aufgelöst enthält; zeigt sie dabei einen Verdampfungsrückstand, der beim weiteren Erhitzen verkohlt, so verfährt man mit derselben in gleicher Weise, als wenn sich Ausscheidungen gebildet haben. Man versetzt nämlich die Flüssigkeit (wenn sich Niederschläge ge-

bildet haben, ohne zu filtriren) mit Salzsäure und lässt einige Stunden stehen.*) Es scheidet sich beim ruhigen Stehen die durch Salzsäure freigemachte Harnsäure krystallisirt ab, während phosphorsaure Magnesia, Tyrosin gelöst werden. Die abgeschiedenen Krystalle untersucht man nach §. 107. auf Harnsäure (Murexidprobe). Die davon abgegossene Flüssigkeit theilt man in 2 Theile, den einen versetzt man mit Platinchlorid und lässt einige Zeit stehen, den zweiten verdampft man im Wasserbade zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit etwas Ammoniak, Tyrosin wird dadurch gelöst sowie Chlorkalium, Chlornatrium, während phosphorsaure Magnesia-Ammoniak und schwefelsaurer Kalk ungelöst bleiben. Man filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne ab und prüft den Rückstand nach §. 102. auf Tyrosin (PIRIA's und HOFFMANN's Probe) und im Spectralapparate auf Kalium und Natrium vergl. §. 17. Der etwa von Ammoniak nicht gelöste Rückstand wird mit etwas Salpetersäure gelöst und ein Theil der Lösung mit Chlorbarium auf Schwefelsäure und das Uebrige mit molybdänsaurem Ammoniak vergl. §. 53. auf Phosphorsäure untersucht.

2. Die erstere Portion der salzsauren Lösung, welche mit Platinchlorid versetzt war, giebt entweder sogleich oder nach kurzem Stehen einen gelben Niederschlag, wenn sie Ammoniak oder Kali enthält, man filtrirt den entstandenen Niederschlag ab oder trennt ihn noch besser durch Abgiessen, wäscht ihn mit Alkohol aus, trocknet bei 100°, bringt ihn in ein trocknes Glaskölbchen und erhitzt über freier Flamme; enthält er Platinsalmiak, so bekommt man im Röhrchen ein mikrokrystallinisches Sublimat von Salmiak, welches sich mit der Flamme leicht an der Wandung des Röhrchen weiter aufwärts treiben lässt; das Sublimat erweist, dass das Wasserextract des Steines oder Harnsedimentes Ammoniaksalz enthält.

3. Die in 1 bei der Behandlung des Pulvers mit heissem Wasser ungelöst gebliebenen Substanzen werden in ein Becherglas gespült und mit verdünnter Salzsäure übergossen; Aufbrausen hierbei zeigt die Anwesenheit von Kohlensäure an. Man lässt kurze Zeit stehen, filtrirt und wäscht mit Wasser aus.

Die Lösung kann enthalten: Kalk, Magnesia, Eisen, Phos-

*) Hier so wie in den unten angegebenen Fällen ist es zweckmässig, 12 Stunden stehen zu lassen, doch ist kürzere Zeit hinreichend, wenn es sich nicht um Spuren handelt.

phorsäure, Oxalsäure, Ammoniak, Cystin, Spuren von Schleim und Albuminstoffe. Man theilt diese Flüssigkeit in 2 ungleiche Theile.

4, Den kleineren Theil der in 3. erhaltenen salzsauren Lösung concentrirt man möglichst im Wasserbade, bringt die concentrirte Lösung in ein Probirglas, filtrirt, wenn die Flüssigkeit trübe ist, fügt zum klaren Filtrate ein Paar Tropfen Platinchlorid und lässt einige Stunden stehen. Ist Ammoniak zugegen, so wird sich sogleich oder nach kurzem Stehen ein gelber krystallinischer Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid gebildet haben, den man wie oben in 2. nach Waschen mit Alkohol und Trocknen im Glaskölbchen trocken erhitzt und auf Ammoniakgehalt prüft.

5. Den anderen grösseren Theil der in 3. erhaltenen salzsauren Lösung versetzt man mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction und lässt bedeckt kurze Zeit stehen. Ein entstandener Niederschlag kann enthalten Phosphorsäure, Oxalsäure, Magnesia, Kalk, Eisenoxyd, die Lösung dagegen kann enthalten Kalk, Magnesia, Cystin. Man filtrirt die Lösung schnell unter möglichstem Abschluss der atmosphärischen Kohlensäure, wäscht mit ausgekochtem Wasser und etwas Ammoniak aus.

6. Ein Theil der in 5. erhaltenen Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk (der im Harnsteine an Kohlensäure gebunden war) geprüft; die übrige Lösung wird im Wasserbade concentrirt und mit Essigsäure angesäuert. Entsteht ein Niederschlag, so besteht derselbe wahrscheinlich aus Cystin, möglicherweise kann er etwas Xanthin enthalten; man prüft denselben nach §. 104. und 112. auf diese Körper.

7. Der in 5. erhaltene Niederschlag wird mittelst der Spritzflasche mit Wasser in ein Becherglas gespült und Essigsäure im Ueberschuss hinzugefügt; löst sich ein Theil des Niederschlags nicht in Essigsäure, so kann derselbe aus phosphorsaurem Eisenoxyd oder oxalsaurem Kalke bestehen.

8. Der in Essigsäure unlösliche Theil des Niederschlags in 7. wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, dann in ein Porcellantiegelchen gespült, im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht und nach dem Erkalten mit Essigsäure übergossen. Löst er sich ganz oder theilweise in Essigsäure unter Aufbrausen und giebt die nöthigenfalls filtrirte essigsaure Lösung mit oxalsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag, so war im untersuchten Steine oder Sedimente oxalsaurer Kalk enthalten. Den durch Essigsäure nicht gelösten Glührückstand löst man in ein wenig Salzsäure, verdünnt mit Wasser und prüft mit Ferro-

cyankalium auf Eisenoxyd; entsteht ein blauer Niederschlag, so enthält der untersuchte Harnniederschlag phosphorsaures Eisenoxyd.

9. Die in 7. erhaltene essigsaure Lösung wird mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk geprüft, entsteht ein Niederschlag, so wird der Kalk durch weiteren Zusatz von oxalsaurem Ammoniak völlig ausgefällt, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage erwärmt, filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht einige Stunden stehen gelassen. Hat sich ein Niederschlag bei Zusatz des oxalsauren Ammoniak gebildet, so enthielt der Harnstein phosphorsauren Kalk, war nach dem Abfiltriren des Kalkniederschlags beim Zusatz des Ammoniak ein krystallinischer Niederschlag entstanden, so ist dadurch phosphorsaure Magnesia in dem untersuchten Harnsteine, Gries u. s. w. nachgewiesen.

10. Die in 3. von Salzsäure nicht gelösten Stoffe können nur Harnsäure, Xanthin, Schleim und Detritus von organisirten Körpern als z. B. Epithelzellen, ferner Katheterstücke und andere zufällige Einschlüsse der Harnsteine sein. Harnsäure und Xanthin werden durch Aetzammoniak von einander getrennt, das Ungelöste prüft man mit Murexidprobe auf Harnsäure, die ammoniakalische Lösung verdunstet man und prüft den Rückstand nach S. 133. auf Xanthin.

Ist das in 1. dargestellte Wasserextract reich an Harnsäure, so enthält das untersuchte Sediment, Gries oder Stein viel harnsaures Alkalisalz. Die freie Harnsäure löst sich viel schwerer im heissen Wasser als die Alkalisalze. Der Kalk des Salzsäureextractes in 6 ist im Steine als kohlensaures Salz enthalten, die in 9. erhaltenen Niederschläge geben das Vorhandensein von phosphorsauren Erden an, ohne dass dabei entschieden würde, ob die Magnesia als phosphorsaure Magnesia-Ammoniak oder blos als phosphorsaure Magnesia im Steine enthalten ist; hat sich aber in 4. Ammoniak gefunden, so kann man annehmen, dass das Ammoniak-Magnesiadoppelsalz im untersuchten Steine enthalten ist.

Kleine Concretionen in der Substanz der Niere, besonders in den Spitzen der Pyramiden, in den kleinen Gefässen und disseminirt in den Schleimhäuten u. s. w. werden mikroscopisch (vergl. vorigen Paragraph) auf ihr Verhalten gegen Essigsäure, Salzsäure, Aetznatron, Ammoniak, schwache Jodlösung und Schwefelsäure nebst Jodlösnng geprüft. Die in den Spitzen der Pyramiden so häufigen Infarcte phosphorsaurer Erden lösen sich in Essigsäure sehr langsam, viel schneller in Salzsäure unter Hinterlassung von etwas meist unregelmässig geformter organischer Substanz. Harnsaure Salze scheinen sich in Säuren zunächst meist völlig zu lösen, geben aber dann beim Stehen Krystalle von Harnsäure (Bestätigung durch Murexidprobe, Löslichkeit in Natron, Unlöslichkeit in Ammoniak); phosphorsaure Erden lösen sich nicht in Natron oder Ammoniak, dagegen lösen sich abgelagerte Farbstoffe in diesen Flüssigkeiten.

Quantitative Bestimmung der einzelnen in Harnsedimenten und Concretionen enthaltenen Bestandtheile.

209. 1. Von dem möglichst feinpulverisirten Steine, Gries etc. wägt man, wenn hinlängliches Material zu Gebote steht, 1 bis 2 grm. ab, trocknet dasselbe zunächst bei 100^0 im Luftbade oder besser nach der Methode, welche NEUBAUER zum Trocknen der Harnrückstände angegeben hat (vergl. §. 181.), weil beim Trocknen des Steinpulvers aus etwa vorhandenen Magnesia-Ammoniak-Phosphaten Ammoniak entweichen kann. Nach dem Trocknen wägt man wieder.

Die Analyse wird dann im Ganzen nach demselben Gange, der im vorigen Paragraphen beschrieben ist, ausgeführt, nur sind Kohlensäure- und Ammoniak-Bestimmung mit besonderen Portionen des Steinpulvers auszuführen.

Die quantitative Analyse dieser Concretionen würde sehr mühsam sein, wenn wirklich alle verschiedenen Stoffe, auf welche im vorigen Paragraphen Rücksicht genommen ist, neben einander in einem Concremente jemals vorkämen, dies scheint aber nie der Fall zu sein und die Analyse vereinfacht sich daher bedeutend. Schwefelsaurer Kalk, Tyrosin, Xanthin, Cystin kommen in Sedimenten und Steinen so selten vor und gewöhnlich so frei von anderen Beimengungen, dass auf ihre Bestimmung im Folgenden nicht Rücksicht zu nehmen war.

2. Das in 1. erhaltene getrocknete Pulver wird in heisses Wasser eingetragen, einige Zeit im Kochen erhalten, heiss filtrirt und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Porcellanschale im Wasserbade concentrirt, dann mit Salzsäure stark sauer gemacht und nach 12stündigem Stehen die ausgeschiedene Harnsäure auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, Filter und Harnsäure bei 120^0 getrocknet und nach Erkalten über Schwefelsäure gewogen. Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird abermals durch Abdampfen sehr concentrirt, in ein Becherglas gebracht, mit Aetzammoniak stark alkalisch gemacht und nach einigen Stunden Stehen die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia auf einem kleinen Filter gesammelt, mit verdünntem Aetzammoniak gewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen; vergl. Aschenanalyse §§. 167. und 170. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Schale concentrirt, dann in ein gewogenes Tiegelchen gebracht, völlig zur Trockne verdunstet, geglüht bis zur völligen Verjagung des Chlorammonium, nach dem Erkalten gewogen.

3. Die von kochendem Wasser nicht gelösten Bestandtheile des Steins werden im Becherglase mit verdünnter Salzsäure behandelt und 12 Stunden stehen gelassen. Die ausgeschiedene Harnsäure wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, bei 120° getrocknet, nach dem Erkalten über Schwefelsäure gewogen.

4. Die Analyse der salzsauren Lösung, welche in 3. erhalten wird, führt man auf dieselbe Weise aus, wie es in den §§. 165. und 170.—176. beschrieben ist. Oxalsauren Kalk und phosphorsaures Eisenoxyd wägt man nach dem Glühen als kohlensauren Kalk + posphorsaures Eisenoxyd und es ist dabei nöthig durch etwas kohlensaures Ammoniak die beim Glühen ausgetriebene Kohlensäure zu restituiren, nochmals zum schwachen Rothglühen zu erhitzen, dann erkalten zu lassen und zu wägen. Man löst dann den kohlensauren Kalk in Essigsäure, filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht mit etwas Wasser aus, trocknet und glüht das Filter mit dem phosphorsauren Eisenoxyd und wägt den Glührückstand nach dem Erkalten. Ist kein Eisenoxydsalz zugegen, so kann man den auf gewogenem Filter gesammelten oxalsauren Kalk direct nach dem Trocknen bei 100° und Erkalten über Schwefelsäure wägen.

5. In einer besonderen Portion des Concrementes bestimmt mn den Kohlensäure-Gehalt nach der in §. 176. beschriebenen Methode.

6. Zur Bestimmung des Ammoniak wägt man eine dritte Portion des lufttrocknen Steinpulvers ab, wenn seine Betheiligung an der Zusammensetzung des Steins durch die qualitative Analyse ermittelt ist, löst die gewogene Quantität in nicht zuviel verdünnter Salzsäure, lässt, wenn Harnsäure zugegen ist, 12 Stunden stehen, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Alkohol, fällt mit Platinchlorid, lässt wieder etwa 12 Stunden bedeckt stehen, sammelt den ausgeschiedenen Niederschlag auf einem kleinen gewogenen Filter, wäscht mit Alkohol aus, trocknet Filter und Niederschlag bei 100° und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Hatte das untersuchte Harnsediment oder der Blasenstein Kaligehalt neben Ammoniak bei der qualitativen Untersuchung ergeben, so ist eine vierte Portion des Steinpulvers durch Glühen von organischen Stoffen und Ammoniaksalzen zu befreien, die noch kohlehaltende Asche in etwas verdünnter Salzsäure zu lösen, zu filtriren, auszuwaschen und in dem Filtrate nach seinem Verdampfen auf ein kleines Volumen die Fällung des Kali durch Platinchlorid, Sammeln des Platinniederschlags auf kleinem Filter, Waschen mit Alkohol u. s. w.

vorzunehmen, so wie es oben für die Fällung des Ammoniak angegeben ist. Das Gewicht des Kaliumplatinchlorid von dem Gewicht des Ammonium- + Kaliumplatinchlorid subtrahirt giebt dann das Ammoniumplatinchlorid, dessen Ammoniakgehalt die Tabelle II im Anhange ergiebt.

III. Untersuchung seröser Flüssigkeiten als Blutserum, Transsudate, Cystenflüssigkeiten, Synovia u. s. w.

Allgemeines.

210. Das Blutplasma, Serum und die verschiedenen Transsudate, welche aus dem Blutplasma durch Filtration hervorgegangen wegen verschiedener Beimischungen durch die Zellenthätigkeit der Organe, in denen sie sich befinden, sowie durch Blutbeimengung und die Veränderungen, welche sie selbst auch ohne jene Beimengung mit der Zeit erfahren, manche Verschiedenheit in der Zusammensetzung zeigen können, bieten im Allgemeinen trotz aller dieser secundären die Transsudate treffenden Einflüsse eine solche Uebereinstimmung in der Zusammensetzung und in den Momenten, welche bestimmend auf die analytischen Methoden einwirken, dass sie hinsichtlich des Ganges der chemischen Untersuchungen keine gesonderte Betrachtung erfordern.

Alle diese Flüssigkeiten enthalten Albuminstoffe und es ist keine hierhergehörige Flüssigkeit bekannt (vielleicht mit Ausnahme der Flüssigkeiten in der Arachnoïdea und den Hirnventrikeln), welche nicht wenigstens zwei verschiedene Albuminstoffe in sich vereinigte. Während sie qualitativ in diesem Gesichtspuncte übereinstimmen, zeigen sich bedeutende Unterschiede hinsichtlich des Gehaltes an Albuminstoffen, da der letztere von 8 pCt. bis unter 0,1 pCt. variirt.

Die Reaction dieser Flüssigkeiten ist mit seltenen Ausnahmen eine schwach alkalische, die Consistenz meist eine dünnflüssige; oft bildet sich jedoch durch Fibrinabscheidung gallertige lockere oder festere Gerinnung, auch kann durch einen Gehalt an

Mucin oder Paralbumin eine sehr zähe Consistenz bewirkt werden, so dass die Flüssigkeit sich beim Ausgiessen in langen Fäden zieht.

Die Flüssigkeiten, welche hierher gehören, sind häufig ganz klar durchsichtig, zeigen aber fast stets sehr deutliche weissliche Fluorescenz und werden oft durch Beimengung von Blutkörperchen oder deren Umwandelungsproducten oder durch zellige Elemente als Eiterkörperchen, Epithelzellen, Fibrinausscheidungen, Cholesterinkrystalle, moleculare Fettbeimengung (im Blutserum während der Digestion, im Diabetes, bei Säufern selten in Transsudaten) getrübt. Alle derartige Trübungen und Niederschläge mit Ausnahme des molecularen Fetts, einer molecularen Ausscheidung eines Eiweisskörpers, die zuweilen vorkommt, und der Blutkörperchen lassen sich durch Filtration durch Papier entfernen. Abgesehen von defibrinirtem Blute selbst kann man in allen Fällen die Blutkörperchen durch Stehenlassen einen Tag lang und nachheriges Abgiessen von der Flüssigkeit trennen, im defibrinirten Blute gelingt dies oft nur sehr schwer und mangelhaft; Trübung durch moleculares Fett wird durch Schütteln mit Aether wenigstens grösstentheils entfernt, indem sich dass Fett im Aether löst; die Klärung gelingt in allen Fällen vollkommen, wenn man mit Aetznatron versetzt, nun mit Aether schüttelt und dann stehen lässt, doch verändert das Natron dabei die Albuminstoffe.

Die Farbe des Blutserum, der Transsudate und Cystenflüssigkeiten ist in allen Fällen, wenn kein Blut beigemengt ist, ein blasseres oder gesättigteres Gelb oder gelbliches Grün; beim Stehen an der Luft trüben sich diese Flüssigkeiten nach einiger Zeit und ihre Farbe wird dabei mehr bläulich; grüne Hydroceleflüssigkeiten haben meist von vorn herein eine dunklere grünliche Färbung.

Das spec. Gewicht der hierhergehörigen Flüssigkeiten variirt zwischen 1,030 und 1,005 ungefähr. Man prüft das spec. Gewicht dieser Flüssigkeiten, wenn sie dünnflüssig genug sind und hinreichende Quantität zu Gebote steht, mit dem Aräometer. Für diese Untersuchungen gelten die §. 13. angegebenen Regeln.

Untersuchung der Albuminstoffe in serösen Flüssigkeiten.

211. Ausser dem Serumalbumin, welches in jedem Blutserum und in jedem einfachen Transsudate (etwa die Hirntranssudate ausgenommen) enthalten ist, finden sich in diesen Flüssigkeiten stets ein oder mehre andere Albuminstoffe, insbesondere eine oder beide fibrinbildende Substanzen, die gewöhnlich mit Caseïn oder Alkali-

albuminat verwechselt worden sind. In den Cysten der Ovarial- und Thyreoïdealgeschwülste finden sich caseïn- oder myosinartige Albuminate und zuweilen Paralbumin.

Enthält eine derartige Flüssigkeit beide fibrinbildende Substanzen, so tritt je nach Temperatur, Reaction, Salzgehalt und Gehalt an diesen fibrinbildenden Substanzen selbst schnellere oder langsamere, dichtere die ganze Flüssigkeit in eine Gallert verwandelnde, oder lockere, oder bei sehr geringem Gehalte nur gallertig flockige Gerinnung ein. Das abgeschiedene Fibrin zeigt dann die §. 147. beschriebenen Eigenschaften.

2. Mag nun eine derartige Flüssigkeit bereits eine Fibringerinnung gegeben haben (Blutplasma) oder nicht (die meisten Cystenflüssigkeiten), man hat dann zunächst zu untersuchen, ob dieselbe eine der fibrinbildenden Substanzen noch enthält.

Man versetzt zu dem Zwecke eine Portion der Flüssigkeit mit ihrem 10 bis 20fachen Volumen Wasser und fügt tropfenweise sehr verdünnte Essigsäure hinzu, solange der Niederschlag sich noch vermehrt, oder besser man leitet nach dem Wasserzusatz einen anhaltenden Strom Kohlensäure hindurch und lässt stehen. Bildet sich beim Verdünnen mit Wasser eine Trübung, die sich später als flockiger Niederschlag absetzt und beim Zufügen der Säure vermehrt, so enthält die Flüssigkeit eine fibrinbildende Substanz oder Caseïn.

3. Man giesst die Flüssigkeit von dem in 2. erhaltenen Niederschlage ab und erhitzt eine Probe derselben zum Sieden, gerinnt die Flüssigkeit, so enthält sie Serumalbumin.

4. Den in 2. erhaltenen, durch Abgiessen vom grösseren Theile der Flüssigkeit getrennten Niederschlag, im Reste der Flüssigkeit suspendirt, theilt man in 2 Theile.

5. Zu dem einen derselben fügt man einige Tropfen concentrirte Chlornatriumlösung, löst sich der Niederschlag klar auf, so enthält die ursprüngliche Flüssigkeit fibrinbildende Substanz oder Myosin. Löst sich der Niederschlag nicht beim Salzzusatz, so kann er aus Caseïn bestehen (Syntonin ist noch nicht in solchen Flüssigkeiten gefunden).

6. Zur andern der in 3. getheilten Portionen der Flüssigkeit fügt man etwa das doppelte Volumen eines 0,1 pCt. ClH enthaltenden Wassers (vergl. §. 145.), löst sich der Niederschlag hierin, so besteht er aus Myosin oder aus fibrinbildenden Substanzen.

7. Eine andere Portion der zu untersuchenden serösen Flüssigkeit versetzt man mit einigen Tropfen frischen Blutes, welches

man durch Pressen vom geronnenen Fibrin befreit hat, schüttelt um und lässt an einem warmen Orte einen Tag stehen, indem man sich durch Neigen des Gefässes (ohne umzuschütteln) überzeugt, ob Gerinnung eingetreten ist. Erfolgt diese Gerinnung nach kürzerer oder längerer Zeit, so enthält die Flüssigkeit fibrinogene Substanz.

8. Andererseits kann man durch Zusatz einer Portion der zu prüfenden Flüssigkeit (oder des durch Wasser und Kohlensäure gefällten Körpers nach seiner Lösung in Wasser unter Zusatz einer Spur von Aetznatron) zu einer Portion Hydrocele- oder Pericardial-Flüssigkeit vom Rinde, Umschütteln und Stehenlassen für einen Tag sich überzeugen, ob diese Flüssigkeiten zur Gerinnung gebracht werden oder nicht; entsteht dadurch eine auch noch so schwache Gerinnung, so enthält die untersuchte Flüssigkeit fibrinoplastische Substanz.

9. Zähflüssige Cystenflüssigkeiten, Synovia u. s. w. können ihre Zähflüssigkeit einem Gehalte an Mucin oder Paralbumin verdanken. Enthalten sie Mucin, so entsteht durch Zusatz von Essigsäure ein Niederschlag, der weder in überschüssiger Essigsäure, noch auf Zusatz von Salzlösungen gelöst wird. Enthält die Flüssigkeit Paralbumin, so tritt auf Zusatz von einem Tropfen Essigsäure Trübung ein, die sich in überschüssiger Essigsäure leicht wieder löst. Zur weiteren Prüfung auf Paralbumin fällt man dann eine Portion der zu untersuchenden Flüssigkeit durch ihr etwa 3faches Volumen Alkohol, filtrirt, löst den Niederschlag in Wasser. Enthielt die Flüssigkeit Paralbumin, so erhält man allmählich wieder eine zähflüssige Lösung, welche schwer filtrirt und die in §. 143. beschriebenen Reactionen giebt.

Die Farbstoffe der serösen Flüssigkeiten.

212. Die gelbe Farbe des Blutserum und der meisten serösen Flüssigkeiten scheint stets durch einen in Fetten besonders leicht löslichen, durch Alkalien leicht zersetzbaren Stoff hervorgerufen zu werden, der noch nicht isolirt und daher auch noch nicht näher bekannt ist, vergl. §. 131. Anmerkung. Pathologisch können Gallenfarbstoffe, Haemoglobin und Methämoglobin in serösen Flüssigkeiten auftreten. Ohne Rücksicht auf die Albuminstoffe untersucht man seröse Flüssigkeiten auf Gallenfarbstoff mit Salpetersäure nach den §. 126. angegebenen Methoden. Die Untersuchung auf Haemoglobin und Methämoglobin ist in §. 154. ausführlich beschrieben.

Die Ursache der Grünfärbung, welche seröse Transsudate und das Blutserum beim Stehen an der Luft annehmen, ist noch nicht ermittelt.

Die anorganischen Salze und Extractivstoffe der serösen Flüssigkeiten.

213. Da die serösen Flüssigkeiten stets eiweisshaltig sind, so ist zur Untersuchung der in ihnen enthaltenen anorganischen Salze die Veraschung unvermeidlich und es gelten daher die in dem Capitel über die Aschen §. 162. bis §. 176. gegebenen Methoden und Regeln.

Für den Nachweis und die Untersuchung der Fette, sowohl der in molecularer Zertheilung suspendirten als auch der in den Flüssigkeiten gelösten, sind in §§. 85. und 86. ausführlich die Methoden beschrieben, die hier Anwendung finden können.

Zur Untersuchung seröser Flüssigkeiten auf Traubenzucker pflegt man zunächst durch Kochen einer Portion der Flüssigkeit mit einem oder ein Paar Tropfen verdünnter Essigsäure, nöthigenfalls nach Verdünnung mit Wasser die Eiweissstoffe zu coaguliren, zu filtriren und das Filtrat nach der Trommer'schen oder Böttcher'schen Methode auf Zucker zu prüfen. Selten sind diese Flüssigkeiten so reich an Zucker, dass das Filtrat nach Ausfällung der Eiweissstoffe rechtsseitige Circumpolarisation zeigt. Will man durch diese den Zucker nachweisen, so ist es am Besten eine grössere Quantität der Flüssigkeit durch Kochen unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zu coaguliren, zu filtriren, das Filtrat bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen zu verdunsten, mit Alkohol zu fällen, zu filtriren, (nöthigenfalls nach Entfärbung mit Thierkohle) nach abermaligem Eindampfen auf ein kleines Volumen im Polarisationsapparate zu prüfen. Hinsichtlich dieser Untersuchungen vergl. §. 21. Hat man die Quantität der Flüssigkeit abgemessen, so kann man dann eben so wie es für den Harn geschildert ist die Quantität des enthaltenen Zuckers bestimmen vergl. §. 201. indem man entweder den Traubenzucker mit Bleiessig und Ammoniak fällt und durch Schwefelwasserstoff diese Verbindung zerlegt oder direct die alkoholische auf ein kleines Volumen abgedampfte Lösung abmisst, ihre Drehung bestimmt u. s. w.

Man kann endlich nach Entfernung des Alkohols aus dieser Lösung durch Abdampfen den Zucker durch Titrirung mit Fehling'scher Lösung bestimmen, wenn man den Rückstand in hin-

reichend viel Wasser gelöst misst, in eine Bürette bringt und etwa 2—5 Ccm. der FEHLING'schen Lösung damit nach §. 202. titrirt. Nur bei Diabetes findet sich in diesen Flüssigkeiten mehr als 0,1 pCt. Traubenzucker.

Untersuchung auf Harnstoff.

Man fällt die zu untersuchende Flüssigkeit kalt durch Zusatz des 4fachen Volumen Alkohol, lässt einige Zeit kalt stehen, filtrirt, dampft das Filtrat ein und verfährt weiter nach der §. 97. für harnstoffarme Flüssigkeiten angegebenen Methode. Auch zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs dürfte dies Verfahren noch anwendbar sein, wenn auch freilich stets zu wenig Harnstoff gefunden wird, da der salpetersaure Harnstoff in Salpetersäure und in Alkohol etwas löslich ist. Durch Fällung des Alkoholextractrückstandes mit salpetersaurem Quecksilberoxyd wird man aber stets zu viel Harnstoff in Rechnung bringen (Titrirung nach §. 190.) da ausser dem Harnstoff auch eine unbestimmbare Quantität anderer Stoffe durch dies Reagens gefällt wird. Eine von PICARD auf diese Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und nachherige Zerlegung des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff gegründete Methode ist daher ohne alle Zuverlässigkeit.

Spuren von Harnstoff finden sich in diesen Flüssigkeiten im normalen Zustande, reichlicher ist er in ihnen bei Urämie enthalten.

Leucin und Tyrosin sucht man in serösen Flüssigkeiten am Besten nach dem von FRERICHS und STÄDELER angegebenen Verfahren auf. Man fällt eine Portion derselben mit Bleiessig, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, leitet durch das Filtrat einen Strom Schwefelwasserstoffgas zur völligen Entfernung des Bleies, filtrirt, dampft das Filtrat zum Syrup ein, und extrahirt den Rückstand mit Alkohol, das unreine Leucin geht in den Alkohol über, während das Tyrosin grösstentheils ungelöst bleibt. Man filtrirt nun, verdunstet das alkoholische Filtrat, nimmt den Rückstand in etwas Ammoniak auf, versetzt mit essigsaurem Bleioxyd, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, wäscht mit wenig Wasser. Den Niederschlag, welcher das Leucin als Leucinbleioxyd enthält, vertheilt man dann in etwas Wasser, zerlegt durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas die Verbindung, filtrirt das Schwefelblei ab, und verdunstet die Lösung zur Krystallisation. Den Rückstand prüft man durch die §. 101. angegebenen Reactionen und der in Alkohol nicht gelöste Rückstand wird nach §. 102. auf Tyrosin untersucht. Beide Körper, Leucin und Tyrosin, finden sich ge-

wöhnlich zusammen in denselben Flüssigkeiten, beide bilden sich bei der Fäulniss der eiweisshaltigen Flüssigkeiten, doch zerlegt sich das Leucin weiter unter Bildung von baldriansaurem Ammoniak. Sie sind in serösen Flüssigkeiten nur bei Lebererweichung gefunden.

Kreatin und Kreatinin kann man nach der §. 110. angegebenen Methode aus den serösen Flüssigkeiten isoliren. Das Kreatin erhält man krystallisirt; ist Kreatinin daneben vorhanden, so kann es durch neutrale Chlorzinklösung aus der vom Kreatin abgegossenen Mutterlauge nach den Vorschriften NEUBAUER's nach §. 196. als Chlorzinkkreatinin gefällt werden. Aus dieser Verbindung isolirt man das Kreatinin nach §. 111. Wahrscheinlich enthalten die serösen Flüssigkeiten stets nur Kreatin und dieses hat sich reichlich besonders im Typhus gefunden.

Harnsäure lässt sich zuweilen in geringen Mengen im Blutserum und serösen Transsudaten bei Arthritis und anderen Affectionen nachweisen. Zu ihrem Nachweis coagulirt man durch Kochen die Albuminstoffe, filtrirt durch ein leinenes Tuch, dampft das Filtrat zur Trockne ein, kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus und filtrirt heiss. Die vereinigten Filtrate werden auf ein kleines Volumen verdunstet und dann mit starker Essigsäure reichlich versetzt einige Tage stehen gelassen. Ist Harnsäure vorhanden, so scheidet sie sich in Krystallen aus, die nach §. 107. (Krystallform, Murexidprobe u. s. w.) weiter untersucht werden.

Um Gallensäure in serösen Flüssigkeiten aufzusuchen, kann man nach vorheriger Coagulation der Eiweissstoffe durch Kochen oder ohne diese Vorbereitung ganz in derselben Weise verfahren, wie es bezüglich dieser Aufgabe für den Harn in §. 204. geschildert ist.

Fette Säuren, Milchsäure, Bernsteinsäure, sucht man nach den in der dritten Abtheilung bei der Beschreibung dieser Körper und ihrer Darstellungsmethoden gegebenen Vorschriften auf.

Untersuchung auf Ammoniak in serösen Flüssigkeiten.

214. 1. Verfahren von C. SCHMIDT und PETROFF zur Untersuchung des Blutes auf Ammoniak angegeben.*) Man lässt womöglich gleich bei der Entleerung aus dem Körper die zu prüfende Flüssigkeit in einen Kolben mit reinem Alkohol zum Theil gefüllt einfliessen, mischt mit dem Alkohol, dessen Volumen mindestens

*) VIRCH. Archiv Bd. 25. S. 91.

doppelt so gross als das der zu untersuchenden Flüssigkeit sein muss, gut zusammen, bringt die Mischung in eine tubulirte Retorte A (Fig. 8.), welche mit tubulirter Vorlage luftdicht verbunden

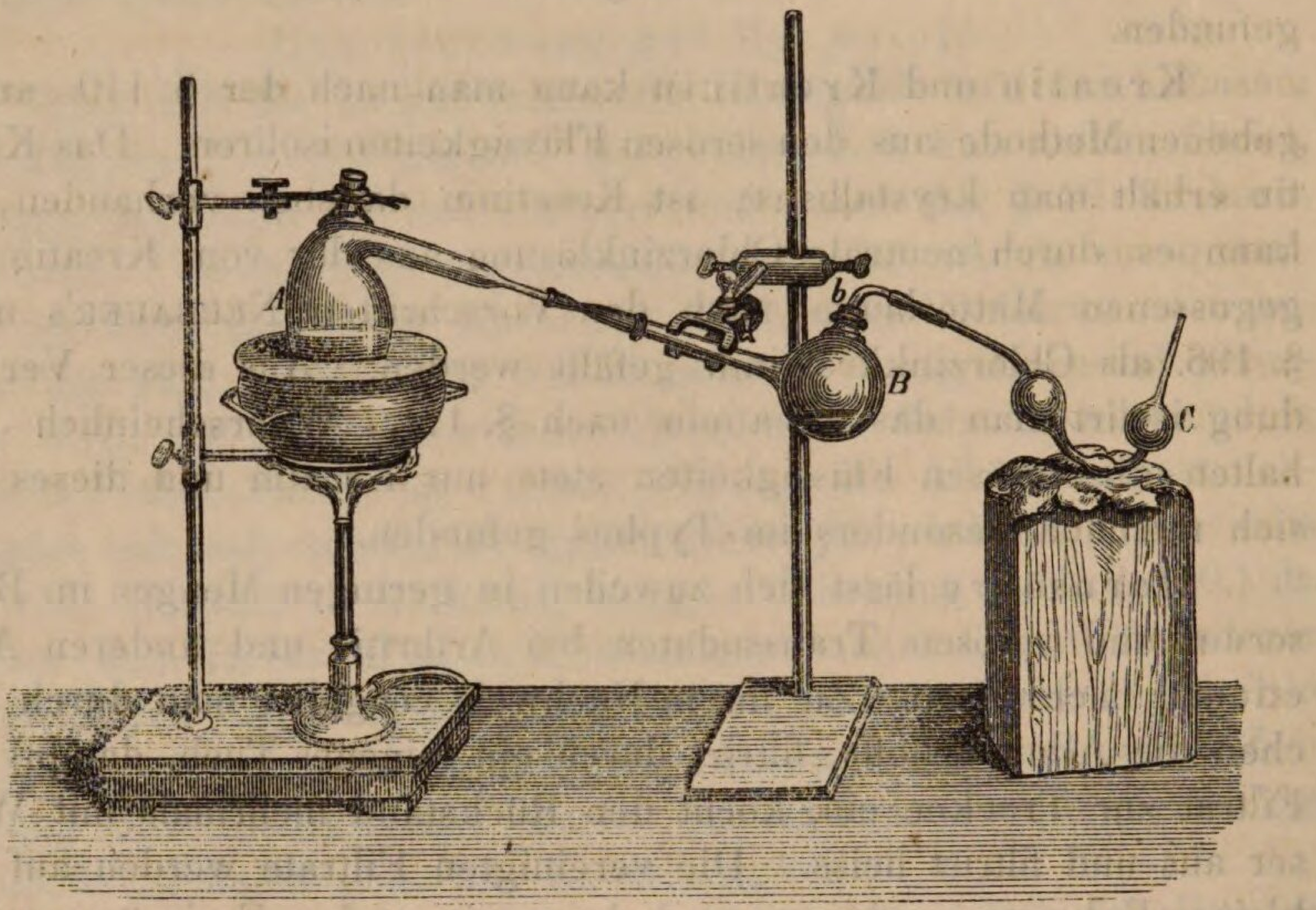


Fig. 8.

ist, verschliesst den Tubus der Retorte mit einem gut schliessenden Stopfen, ebenso den Tubus der Vorlage b mit einem luftdicht aufgesetzten Stopfen, der jedoch durch ein rechtwinklig gebogenes Röhrchen durchbohrt ist; durch ein Stück Kautschukrohr fügt man an das freie Ende dieses Glasröhrchen einen WILL-VARRENTRAPP-schen Apparat C (wie er zur Stickstoffbestimmung mit Natronkalk gebraucht wird) der zum Theil mit reiner Salzsäure gefüllt ist. Man setzt nun die Retorte in ein Wasserbad und erhitzt, während man die Vorlage B in kaltes Wasser setzt, der Alkohol destillirt über und führt das Ammoniak mit sich in die Vorlage über. Ist die Destillation beendigt, so giesst man das Destillat in B und die Salzsäure aus dem WILL-VARRENTRAPP'schen Kugelapparate C in eine Porcellanschale, fügt Platinchlorid hinzu bis zur orangerothen Färbung der Flüssigkeit, dampft an einem vor Ammoniak geschützten Orte auf dem Wasserbade schnell zur Trockne ein, und wäscht den Rückstand mit einer Mischung von Alkohol und Aether; bleibt ein gelber krystallinischer Rückstand von Platinsalmiak so enthielt die untersuchte Flüssigkeit Ammoniak.

Diese Methode eignet sich zur annähernden quantitativen Be-

stimmung des in serösen Flüssigkeiten enthaltenen Ammoniak. Man wägt zu dem Zwecke zunächst Kolben und Alkohol, lässt die zu prüfende Portion Flüssigkeit (etwa 50 Ccm. derselben) einfliessen, wägt abermals, unterwirft in der beschriebenen Weise das Gemenge der Destillation u. s. w. und sammelt schliesslich den erhaltenen Platinsalmiak auf gewogenem Filter, wäscht gut mit Alkohol und Aether, trocknet bei 100⁰ und wägt. Aus dem Platinsalmiak berechnet man das enthaltene Ammoniak nach Tabelle II. (siehe Anhang.)

Da bei der Zersetzung des Haemoglobin Säuren gebildet werden, so ist diese Ammoniakbestimmung für Blut nur dann richtig, wenn man vor der Destillation etwas Aetzkalk zum Blute hinzufügt; doch ist dann Zersetzung anderer Stoffe durch den Kalk zu befürchten.

2. Nachweis des Ammoniak nach der Methode von THIRY*), KÜHNE und STRAUCH**).

THIRY bediente sich zum Nachweis des Ammoniak im Blute des NESSLER'schen Reagens (vergl. §. 36.) und entwickelte das Ammoniak aus dem Blute durch allmähliches Erwärmen desselben im leeren Raume. Da das Evacuiren ein sehr wenig wirksames Mittel ist, um aus Flüssigkeiten Spuren von Gasen zu entwickeln, die reichlich bei gewöhnlichem Luftdrucke von ersteren absorbirt werden, so ist es zweckmässiger, die Austreibung des Ammoniak durch einen Strom Wasserstoffgas zu bewirken, wie es KÜHNE und STRAUCH thaten, während sie im Uebrigen den THIRY'schen Apparat beibehielten. Diese Methode ist allgemein anwendbar für seröse Flüssigkeiten und mag deshalb hier Platz finden; Fig. 9.

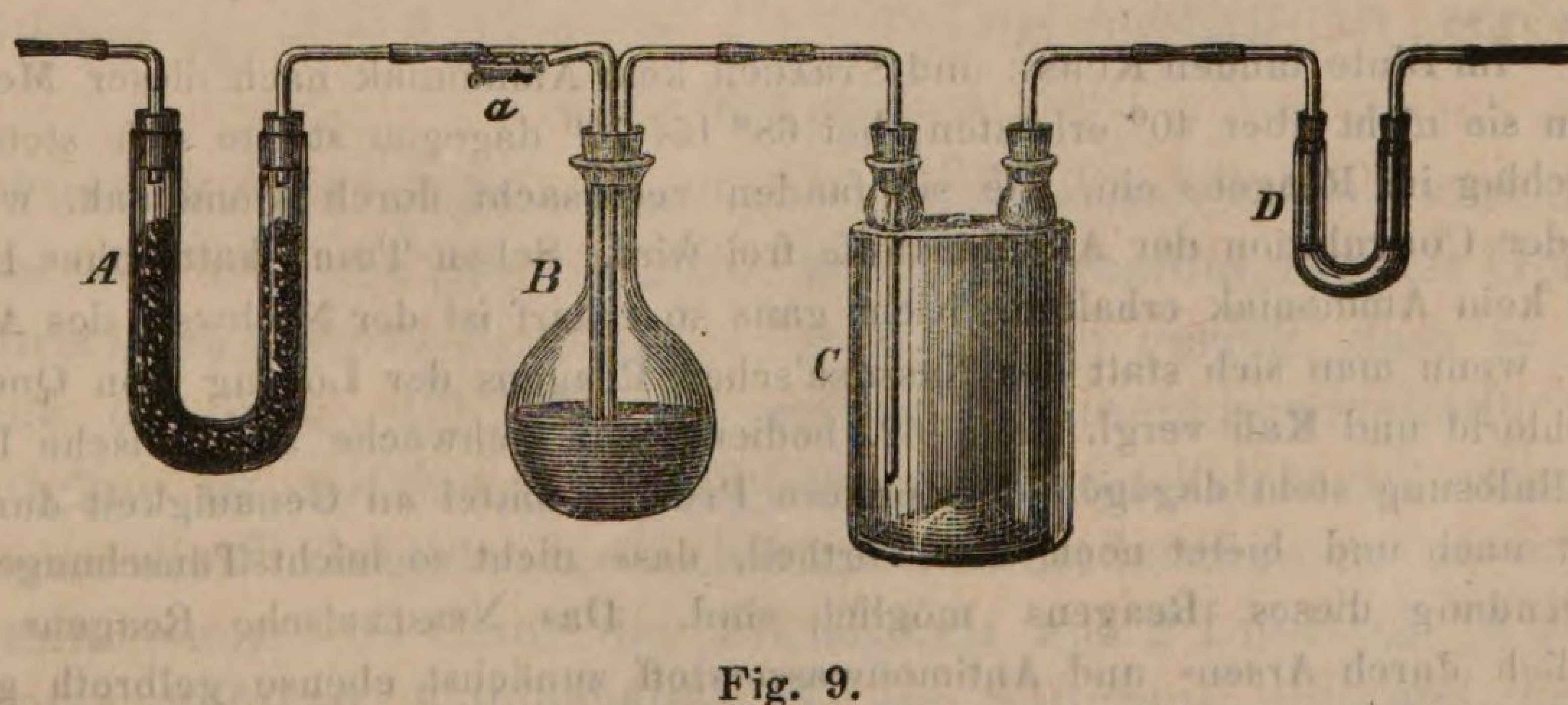


Fig. 9.

*) Med. Centralblatt 1863. S. 150.

**) Ebendaselbst 1864. No. 36, und 37.

erläutert die Anordnung der Apparate für diese Untersuchung. Das U förmige Rohr **A** enthält mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen oder Bimsteinstücke, der Kolben **B** dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit (Blut u. s. w.), die WOULF'sche Flasche **C** nimmt den Schaum auf, der vielleicht aus dem Blute u. s. w. übergeht, das U-Röhrchen **D** enthält eine kleine Portion der NESSLER'schen Flüssigkeit. Ehe man die zu untersuchende Flüssigkeit in den Kolben **B** einfliessen lässt, entwickelt man in einem an **A** angefügten Apparate aus reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas, während die Apparate an einander gefügt sind, wie es die Zeichnung darstellt, nur ist das Röhrchen mit dem Reagens noch nicht anzufügen und das Röhrchen **a** am Kolben **B** durch Kautschukrohr und Klemme verschlossen zu halten. Nachdem der ganze Apparat mit ammoniakfreiem Wasserstoff gefüllt ist (man kann statt dessen wohl auch atmosphärische Luft durch **A**, **B** und **C** hindurchsaugen), lässt man durch das Röhrchen **a** die Flüssigkeit, die man auf Ammoniak prüfen will, in den Kolben einfliessen, schliesst dann wieder **a** durch die Klemme, fügt das Röhrchen **D** an und leitet nun einen anhaltenden Strom von Wasserstoffgas durch **A**, **B**, **C**, **D**. Enthält die Flüssigkeit in **B** freies Ammoniak, so wird dasselhe in die Flüssigkeit in **D** getrieben und es entsteht dann in derselben ein brauner oder gelblicher Niederschlag. Tritt trotz längerem Durchleiten des Gases kein Niederschlag in **D** ein, so erwärmt man nun allmählich den Kolben durch ein Wasserbad und beobachtet, ob jetzt ein Niederschlag im NESSLER'schen Reagens entsteht. Der Nachweis ist noch möglich bei einem Gehalte von 0,0001 pCt. Ammoniak in der zu prüfenden Flüssigkeit.

Im Blute fanden KÜHNE und STRAUCH kein Ammoniak nach dieser Methode, wenn sie nicht über 40° erhitzten; bei 68° bis 70° dagegen stellte sich stets Niederschlag im Reagens ein, wie sie fanden verursacht durch Ammoniak, welches bei der Coagulation der Albuminstoffe frei wird. Schon THIRY hatte ohne Erwärmen kein Ammoniak erhalten. Nicht ganz so scharf ist der Nachweis des Ammoniak, wenn man sich statt des NESSLER'schen Reagens der Lösung von Quecksilberchlorid und Kali vergl. Seite 62. bedient; eine schwache alkoholische Hämatoxylinlösung steht dagegen dem erstern Prüfungsmittel an Genauigkeit durchaus nicht nach und bietet noch den Vortheil, dass nicht so leicht Täuschungen bei Anwendung dieses Reagens möglich sind. Das NESSLER'sche Reagens wird nämlich durch Arsen- und Antimonwasserstoff zunächst ebenso gelbroth gefällt, als durch Ammoniak, beim reichlichern Einleiten dieser Gase entstehen eben so wie durch Schwefelwasserstoff schwarze Niederschläge; es ist aus diesem Grunde zweckmässig, das aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas durch eine Lösung von salpetersaurem Silber gehen zu lassen, ehe es in

die U-Röhre A eintritt, wenn man sich des NESSLER'schen Reagens durchaus bedienen will.

Bestimmung des Gehaltes an festen Stoffen und Wasser in serösen Flüssigkeiten.

215. In ein kleines Porcellanschälchen, welches nebst einem Uhrglase als Deckel dazu gewogen ist, lässt man aus einer Bürette 10 bis 30 Ccm. der zu untersuchenden Flüssigkeit genau abgemessen einfliessen (oder man wägt die Portion im Schälchen ohne zu messen) und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Wenn keine Wasserabgabe mehr zu bemerken ist, erhält man den Rückstand einige Stunden, nöthigenfalls ein Paar Tage auf 100° oder (noch besser) man bringt es einige Tage in das Vacuum über Schwefelsäure. Sobald der Rückstand hier möglichst getrocknet ist, erhitzt man im Luftbade auf 110°—120°, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt; erhitzt dann nochmals auf fast 120° und wägt nach dem Erkalten und wiederholt diese Procedur so lange, bis die letzte Wägung in ihrem Resultate mit der vorletzten übereinstimmt. Die Wägung ergiebt das Gewicht der festen Stoffe für die abgemessene Quantität Flüssigkeit und man berechnet nach diesem Resultat den Gehalt für 100 Ccm. der untersuchten Flüssigkeit. Vermuthet man im Transsudate u. s. w. Harnstoff oder andere leicht in der Hitze zersetzliche Substanzen, so trocknet man bei einer 110° nicht viel übersteigenden Temperatur, aber um so anhaltender. Will man in dem so erhaltenen Rückstande die Extractivstoffe oder Salze noch bestimmen, so verfährt man nach §. 219.

Bestimmung des Gehaltes an Albuminstoffen in serösen Flüssigkeiten.

216. Mit Ausnahme gewisser Cystenflüssigkeiten enthalten alle serösen Flüssigkeiten hauptsächlich Serumalbumin; der Gehalt an fibrinbildenden Substanzen u. s. w. ist so gering, dass es weder für die eine noch für die andere Bestimmungsmethode von Wichtigkeit ist, auf ihre Anwesenheit speciell Rücksicht zu nehmen. Will man die fibrinbildenden Substanzen selbst bestimmen so würde man mindestens 100 Ccm. der Flüssigkeit auf 2 Liter mit Wasser verdünnen müssen, Kohlensäure bis zur Sättigung einleiten, einen Tag stehen lassen, die klare Flüssigkeit abgiessen, den Niederschlag in einer neuen Portion Wasser zertheilt auf das gewogene Filter bringen, schnell auswaschen, bei 120° trocknen und nach

dem Erkalten wägen. Es sind derartige Bestimmungen noch wenig ausgeführt.

Um die Albuminstoffe im Ganzen zu bestimmen, kann man unter 3 Methoden wählen, da man 1, durch Circumpolarisation, 2. durch Coagulation durch Kochen unter Zusatz von Essigsäure, 3. durch Eindampfen unter Zusatz von ein Paar Tropfen Essigsäure zur Trockne und Extraction des Rückstandes mit Alkohol und Wasser diese Bestimmung ausführen kann. Die erste Methode gestattet in wenigen Minuten hinreichend genaue Bestimmung, wenn die Flüssigkeit klar und nicht zu dunkel gefärbt ist, die zweite ist die allgemein anwendbare und bei guter Ausführung hinlänglich genau, die dritte ist sehr umständlich und nur zu wählen, wenn zugleich die Extractivstoffe bestimmt werden sollen.

Bestimmung des Albumingehaltes durch Circumpolarisation.

217. Frische seröse Flüssigkeiten sind, wenn keine Blutkörperchen beigemengt sind, gewöhnlich durch eine einfache Filtration völlig klar zu erhalten. Man füllt mit der filtrirten Flüssigkeit eine 0,2 m. lange Röhre und prüft im Ventzke'schen oder Mitscherlich'schen Apparate die Circumpolarisation. Ist die Flüssigkeit zu stark getrübt oder zu dunkel gefärbt, als dass man eine genaue Beobachtung des Farbenwechsels anstellen könnte, so füllt man eine 0,1 m. lange Röhre oder nur eine solche von 0,05 m. Länge. Natürlich ist die Genauigkeit um so grösser, je länger die Flüssigkeitsschicht und je heller die Flüssigkeit selbst ist; man hat also die passende Länge für jede Flüssigkeit zu ermitteln, was ohne Schwierigkeit schnell geschieht. Die Bestimmung führt man dann ganz in der Weise aus, wie es in §. 22. und für den eiweisshaltigen Harn in §. 198. ausführlich beschrieben ist.

Da die fibrinbildenden Substanzen eine etwas höhere spec. Drehung haben als das Serumalbumin, so wird die Bestimmung meist um ein Minimum zu hoch ausfallen, doch ist dies zu unbedeutend, als dass eine Correction nöthig wäre.

Als Beispiel mag folgendes dienen: Eine Hydroceleflüssigkeit zeigt in einer 0,2 m. langen Röhre damit gefüllt im Ventzke-schen Saccharimeter ungleiche Färbung beider Hälften des Gesichtsfeldes, während die 0 des Nonius auf der 0 des Scala steht; es werden die Compensatoren geschoben, bis die Farben beider Hälften des Gesichtsfeldes gleich sind; die Ablesung auf der Scala

ergiebt, dass der 0-Strich des Nonius um 10,7 Scalentheile nach links steht; eine 0,1 m. lange Flüssigkeitsschicht würde also halbsoweit nämlich 5,35 Scalentheile nach links gedreht haben, die Flüssigkeit enthält also in 100 Ccm. 5,35 grm. Albumin, wenn kein Zucker zugegen ist.

Nur in diabetischen Flüssigkeiten hat man sich zu überzeugen, ob nicht die Circumpolarisation durch den Zuckergehalt beeinträchtigt ist. Man fällt zu dem Zweck 50 Ccm. der Flüssigkeit mit 200 Ccm. Alkohol kalt, filtrirt, dampft bei mässiger Wärme auf ein kleines Volumen ab, filtrirt nöthigenfalls nochmals, verdünnt mit Wasser, bis das Volumen wieder 50 Ccm. beträgt und untersucht diese Flüssigkeit im Polarisationsapparate. Wenn sich z. B. jetzt 0,3 Scalentheile Rechtsdrehung zeigten bei 0,2 m. Länge der Flüssigkeitsschicht, während mit dem Eiweiss 10,7 Scalentheile Linksdrehung ermittelt wurden, so würden 0,3 Scalentheile für Albumin vom Zucker neutralisirt sein, die Drehung des Albumin ohne Zucker würde 11,0 nach links gewesen sein und 100 Ccm. der Flüssigkeit enthielte neben 0,3 grm. Zucker 5,5 grm. Albumin.

Bestimmung des Albumingehaltes durch Coagulation und Wägung.

218. 50 bis 100 Ccm. Wasser werden in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt und in das siedende Wasser eine kleine gemessene oder gewogene Menge des zu untersuchenden Serum u. s. w. (etwa 15 bis 20 Ccm.) eingetragen. Man erhält darauf noch einige Minuten im Sieden während man mittelst eines Glasstabes Tröpfchen verdünnter Essigsäure solange hinzuspritzt, bis die Gerinnung des Albumin grossflockig und die Flüssigkeit klar erscheint, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser, endlich mit kochendem Alkohol aus, trocknet Filter und Albumin im Luftbade bei 120°, lässt erkalten über Schwefelsäure und wägt. Man wiederholt Trocknen und Wägen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Resultate fallen gewöhnlich ein Wenig zu niedrig aus, da etwas von den Albuminstoffen in Lösung bleibt.

Bestimmung der Albuminstoffe, Extractivstoffe, Fette und Salze in Blutserum und anderen serösen Flüssigkeiten.

219. In eine kleine, dünne (nebst darauf als Deckel passendem Uhrglase) gewogene Porcellanschale wird eine Portion von

25 bis 30 Ccm. der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht, die entweder aus einer Bürette genau abgemessen oder nachher mit der Schale und Uhrglas gewogen wird. Man verdunstet nun die Flüssigkeit in offner Schale auf dem Wasserbade nach Zusatz von 1 — 2 Tropfen Essigsäure zur Trockne, bringt die Schale mit dem Rückstand dann ins Luftbad und trocknet hier längere Zeit bei 110°, bedeckt mit dem Uhrglase, lässt im Exsiccator erkalten und wägt (zur Controle trocknet man nochmals im Luftbade und wägt nach dem Erkalten u. s. w. bis das Gewicht constant bleibt). Den trocknen Rückstand übergiesst man nun mit Alkohol von 80 — 90 pCt. und pulverisirt ihn unter dem Alkohol oder bringt, wenn dies unausführbar erscheint, das Ganze in einen Porcellanmörser. Pulverisirt man den trocknen Rückstand ohne Alkohol, so tritt sicher durch Fortspringen von Stücken Verlust ein.

Ist der Rückstand hinreichend zerrieben, so bringt man Pulver und Alkohol in ein hochwandiges Becherglas, wäscht mittelst der Spritzflasche mit Alkohol Schale und Mörser nach, setzt das Becherglas mit Pulver und Alkohol auf ein Wasserbad, bedeckt es mit einem Uhrglase und erhitzt allmählich zum Kochen (es ist wohl zu beachten, dass nicht durch heftiges Stossen beim Kochen Verlust entsteht), filtrirt heiss durch ein kleines gewogenes Filter von aschearmem Papier, indem man dabei das ungelöste Pulver möglichst im Glase zurücklässt, bringt dann eine kleine neue Portion Alkohol auf das Pulver, lässt wieder kochen, filtrirt durch dasselbe Filter und wäscht auf diese Weise noch solange mit heissem Alkohol nach, bis derselbe nichts mehr auflöst. Endlich spült man mit Alkohol mittelst der Spritzflasche alle die Stoffe hinab, die der heisse Alkohol in den Rand des Filters hinaufzutreiben pflegt, man reinigt also mittelst der Spritzflasche Filter und Rückstand vollständig, lässt gut ablaufen und behandelt dann den ungelöst gebliebenen Rückstand in gleicher Weise mit Wasser, filtrirt nach Erwärmen mit demselben auf dem Wasserbade durch dasselbe Filter aber in ein anderes Gefäss und spült mit heissem Wasser aus der Spritzflasche nach etwa 6 — 8mal. Mit diesem Waschwasser spült man zugleich sorgfältig den ganzen ungelöst gebliebenen Rückstand auf das Filter. Das Alkoholextract sammelt man beim Filtriren am Besten in einem gewogenen hinreichend hohem Becherglas, in dem man nachher den Alkohol auch auf dem Wasserbade verdunsten kann (es darf dabei nicht weit über die Hälfte gefüllt sein). Das Wasserextract verdunstet man gleichfalls auf dem Wasserbade in einer kleinen Porcellanschale, die nebst bedecken-

dem Uhrglase gewogen ist. Hat man Wasser- und Alkoholextract gesondert zur Trockne verdunstet, so erhitzt man die Rückstände derselben noch einige Zeit im Luftbade bei 110^0, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. In gleicher Weise trocknet man auch die Albuminstoffe, die von Alkohol und Wasser nicht gelöst auf dem Filter gesammelt sind, und zwar erfordern sie vorsichtiges und anhaltendes Trocknen auf dem Filter erst auf dem Wasserbade, dann bei 110^0 bis 120^0 im Luftbade und wägt sie mit dem Filter nach dem Erkalten über Schwefelsäure; man wiederholt auch hier Trocknen und Wägen, bis das Gewicht constant bleibt und schliesst bei der Wägung das Filter und Rückstand auf demselben am Besten zwischen 2 Uhrgläser vergl. §. 7., oder wenn dies nicht wohl thunlich ist, in ein Porcellanschälchen oder Becherglas und Uhrglas ein.

Es ist nun einleuchtend, dass die Summe der Gewichte der Extractrückstände und der getrockneten Eiweissstoffe gleich dem Gewichte der festen Stoffe sein muss; man hat somit eine Controle, ob die Trennung ohne Verlust gelungen und das Trocknen vollständig gewesen ist. Es enthalten die Extractrückstände aber noch anorganische Salze und der des Alkoholextractes die Fette. Den letzteren übergiesst man zu deren Bestimmung mit Aether, rührt gut um, so dass der Aether alles löst, was löslich ist, lässt mit Uhrglas bedeckt kurze Zeit stehen und filtrirt oder giesst den Aetherextract in ein gewogenes Becherglas, giesst wieder Aether auf den Rückstand, zieht damit aus, giesst ab u. s. w. Das gesammte so gewonnene Aetherextract verdunstet man auf dem Wasserbade zur Trockne und wägt den Rückstand. Den in Aether nicht gelösten Theil des Alkoholextractrückstandes bringt man mit etwas Wasser in ein gewogenes Tiegelchen, verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne, verascht und wägt nach dem Erkalten die Asche. Den Wasserextractrückstand verascht man meist am Besten in der Schale, in welcher das Wasserextract verdunstet wurde. In gleicher Weise verascht man endlich die mit dem Filter gewogenen Eiweissstoffe. Die Asche der Letzteren giebt das Gewicht der unlöslichen, die Asche des Alkohol- und des Wasserextractes zusammen das Gewicht der löslichen Salze. Der Aetherextractrückstand wird als Fett in Rechnung gestellt und zieht man sein Gewicht und das der Asche des Alkoholextractrückstandes von diesem ab, so erhält man das Gewicht der organischen in Alkohol löslichen Stoffe, die nicht Fette sind. Das Gewicht der im Wasserextract gelösten organischen Stoffe erhält man endlich

durch Subtraction der Asche des Wasserextractrückstandes von diesem.

Man erhält also durch eine derartige Analyse den Ausdruck der Gewichte der Albuminstoffe, der Fette, der übrigen in Alkohol löslichen und der nur in Wasser löslichen organischen Stoffe, der löslichen und unlöslichen Salze. Die so erhaltenen Gewichte endlich werden für 100 Ccm. der Flüssigkeit berechnet.

Nach dieser allgemein anwendbaren Methode können ausser den Transsudaten, Blut sowie Serum auch der grösste Theil der übrigen thierischen Flüssigkeiten auf den Gehalt an Extractivstoffen, Eiweissstoffen, Salzen untersucht werden. Auch Amniosflüssigkeit ist in jeder Hinsicht wie eine seröse andere Flüssigkeit nach den geschilderten Methoden zu behandeln; sie enthält Albumin, Caseïn oder fibrinoplastische Substanz (?) Kreatin, Harnstoff, Milchsäure, und eine Zuckerart, die wahrscheinlich mit Traubenzucker identisch ist. Die Flüssigkeiten des Auges, humor aqueus und vitreus enthalten gleichfalls die Bestandtheile der Transsudate, der humor vitreus zugleich Schleimgewebe, das noch nicht untersucht ist (ausfällbar durch Kochsalz). Ecchinococcenflüssigkeit ist frei von Albuminstoffen, enthält Traubenzucker, Inosit, Bernsteinsäure und viel Chlornatrium.

IV. Untersuchung des Blutes.

Allgemeines.

220. Das Blut der Wirbelthiere enthält ausser dem Plasma, dessen Untersuchung nach den im vorigen Capitel gegebenen Methoden ausgeführt wird, in den rothen Blutkörperchen einen Bestandtheil, der der chemischen Untersuchung dieser für den thierischen Organismus wichtigsten Flüssigkeit bedeutende Schwierigkeiten in den Weg legt. Diese Schwierigkeiten beruhen weniger auf der complicirten chemischen Zusammensetzung dieser Körperchen als auf der grossen physikalischen und chemischen Veränderlichkeit, welche sie im Ganzen und in ihren chemischen Bestandtheilen zeigen.

Wenn Blut aus einer Ader gelassen wird, so gerinnt es durch Fibrinbildung meist schnell zur derbgallertigen Masse, welche unter allmählicher Zusammenziehung der Gallert etwas Blutserum als klare gelbe Flüssigkeit austreten lässt. Der Process der Fibrinausscheidung selbst hat nichts für das Blut characteristisches; doch

zeigt er Variationen, die mit bestimmten pathologischen Vorgängen aufs Engste verknüpft sind und es ist daher die Untersuchung dieses Vorgangs nach §. 222. speciell von Wichtigkeit. Eine Isolirung der rothen Blutkörperchen von dem Plasma, oder im defibrinirten, Blute vom Serum, ist nur insoweit ausführbar, als es wohl gelingt, die Blutkörperchen entweder sich senken zu lassen und die klare Flüssigkeit abzugiessen oder nach Zusatz verdünnter Salzlösungen zum defibrinirten Blute die Senkung der Blutkörperchen geschehen zu lassen. Im ersteren Falle sind die Blutkörperchen selbst unverändert, aber in ihren Interstitien befindet sich noch sehr viel Blutserum, im zweiten Falle kann man durch Abgiessen der Flüssigkeit von den abgeschiedenen Blutkörperchen, Mengung der letztern mit einer neuen Quantität verdünnter Salzlösung und noch öfterer Wiederholung dieser Procedur die Stoffe des Serum völlig entfernen, aber es bleibt hier eine nur auf Umwegen bestimmbare Quantität der Waschflüssigkeit in den Zwischenräumen der abgeschiedenenBlutkörperchen und diese selbst zeigen eine Veränderung der Form, welche ohne Zweifel auch mit Veränderung der chemischen Zusammensetzung Hand in Hand geht. Die grosse Weichheit und Verschiebbarkeit der Blutkörperchen und die Elasticität, durch welche sie im Stande sind, wenn auf sie ein Druck von einer Seite ausgeübt wird, eine andere Gestalt anzunehmen ohne wesentlichen starren Widerstand zu leisten, nach Aufhören des Druckes aber in ihre frühere Form zurückzukehren, macht sie fähig durch Capillaren des Körpers hindurchzuschlüpfen, deren Lumen geringeren Durchmesser besitzt als die Blutkörperchen selbst. Dieselben physikalischen Eigenschaften machen es unmöglich durch Filtration Blutkörperchen und Serum von einander zu trennen. Zwar kann man die Starrheit der Blutkörperchen sehr wesentlich erhöhen durch Salzzusatz zum Blute, aber auch dann ist die Filtration noch eine unvollkommene, ein Theil der Blutkörperchen geht durchs Filter.

Eine weitere Schwierigkeit für die Untersuchung verursacht die Löslichkeit der Blutkörperchen in Wasser. Fällt ein Tröpfchen Wasser in eine selbst grosse Quantität Blut, so wird das ganze Serum roth gefärbt und die einmal zerstörten Blutkörperchen sind unwiederbringlich verloren. Es ergiebt sich hieraus, dass die Farbe eines Blutserum nur beurtheilt werden kann, dass überhaupt eine genügende Untersuchung des Blutes nur dann ausführbar ist, wenn jeder Tropfen Wasser vermieden wird, sobald man eine Trennung der beiden Bestandtheile des Blutes, des Plasma (oder

nach dem Defibriniren) des Serum und der Blutkörperchen bezweckt. Dies bietet aber practisch einige Schwierigkeit. Fängt man warmes Blut in einem kalten Gefässe auf, so beschlägt die Wandung des Gefässes mit Wassertröpfchen durch die Verdunstung aus dem Blute, um daher schon beim Auffangen des Blutes vom Menschen oder warmblütigen Thieren eine Zerstörung einzelner Blutkörperchen zu vermeiden, ist es erforderlich, das Gefäss, in welches das Blut aufgefangen werden soll, vorher auf die Temperatur des Blutes zn erwärmen und will man das Serum längere Zeit von Blutfarbstoff frei halten, so ist das Gefäss mit Blut völlig anzufüllen und zu schliessen, da sonst der Theil des Gefässes über der Flüssigkeit sich schneller abkühlt als das Blut und dann doch mit einem Wasserniederschlag, der bald in das Blut hinabrinnt, bedeckt wird.

Die Lösung der Blutkörperchen wird aber nicht allein herbeigeführt durch Wassersusatz, sondern das Gefrieren und Wiederaufthauen, electrische Schläge durch das Blut geleitet haben dieselbe Wirkung; auch beim Evacuiren der Gase des Blutes werden die Blutkörperchen zum Theil zerstört und ist der Inhalt der Blutkörperchen krystallisirbar, so tritt unter diesen Verhältnissen Krystallbildung ein. Das Gefrieren und Wiederaufthauen wirkt wahrscheinlich nur dadurch, dass das krystallinisch sich ausscheidende Wasser beim Aufthauen die Blutkörperchen in seiner Nähe löst, ebenso ist es beim Evacuiren der Gase unmöglich zu vermeiden, dass im leeren Raume verdunstendes Wasser an den Wandungen in das Blut zurückrinnt und am Orte des Einfliessens Blutkörperchen löst. Die Wirkung der electrischen Schläge ist vielleicht eine mechanische, wahrscheinlich auch durch Diffusionsströme bedingte.

Chemische Zusammensetzung der rothen Blutkörperchen.

221. Die chemische Zusammensetzung der Blutkörperchen ist nicht sehr complicirt. Sie enthalten, wenn sie unter dem Mikroskope kernlos erscheinen (Menschen- und Säugethier-Blut), Haemoglobin und nur Spuren eines Eiweisskörpers, phosphorsaures Alkali, etwas Cholesterin, Protagon und keine Fette*). Enthalten die Blutkörperchen dagegen Kerne (Vogel- Amphibien- Fisch-Blut), so ist das Verhältniss des Haemoglobins zu den Albuminstoffen ein

*) Bei der Untersuchung vom Blute verschiedener Säugethiere und Vögel wurde in den Blutkörperchen nur Cholesterin und Protagon kein Fett nachgewiesen.

anderes, die letzteren sind bei Weitem reichlicher vorhanden auch Phosphate, Cholesterin und Protagon sind zugleich vermehrt. Wasser enthalten die Blutkörperchen 2 bis 3 mal so viel als feste Stoffe, die kernhaltigen Blutkörperchen der Vögel sind relativ wasserärmer.

Wenn man das Blut schlägt, durch ein Tuch colirt und mit dem etwa 10fachen Volumen einer Mischung von 1 Volumen concentrirter Chlornatriumlösung und 9 Volumen Wasser mischt, darauf einen Tag stehen lässt, so zeigen sich die Blutkörperchen grösstentheils als schlammiger Niederschlag am Boden abgesetzt. Giesst man die Flüssigkeit ab und behandelt den Niederschlag wiederum mit einer auf das 10fache Volumen mit Wasser verdünnten Chlornatriumlösung und lässt einen Tag stehen, so erhält man als Niederschlag die von Blutserum so gut wie ganz befreiten Blutkörperchen. Uebergiesst man diesen Niederschlag mit Wasser ohne viel umzurühren, so löst sich das Haemoglobin und eine gallertige Gerinnung bleibt ungelöst, welche durch Schütteln mit Wasser und Aether besser ausgefällt wird und dann leicht durch Filtration getrennt werden kann. Der so erhaltene Körper stimmt mit der fibrinoplastischen Substanz in allen Eigenschaften überein und zwar in den kernfreien Blutkörperchen; er ist insbesondere unlöslich in Wasser, leicht löslich auf Zusatz einer Salzlösung, in Wasser, welches 0,1 pCt. reiner Salzsäure enthält, ist er auch löslich.

Nie fehlt diese Substanz in den rothen Blutkörperchen vollständig und sie ist es wahrscheinlich, die das sogenannte Stroma derselben bildet.

Die kernhaltigen Blutkörperchen der Vögel geben bei Behandlung mit Wasser und Aether reichlichen Niederschlag von Albuminstoffen, die sich zum grössten Theil ähnlich dem Fibrin verhalten, z. B. in Chlornatriumlösung gallertig quellen, indem sich nur ein kleiner Theil löst. Auch in sehr verdünnter Salzsäure löst sich nur wenig davon auf.

Hat man die Lösung der Blutkörperchen durch Schütteln mit Wasser und Aether bewirkt, so giebt dann der abgegossene Aetherauszug beim Verdunsten Cholesterin, Protagon und etwaige Fette auch etwas gelben Farbstoff, die nach den in der dritten Abtheilung angegebenen Regeln untersucht werden.

Das Haemoglobin geht bei der beschriebenen Behandlung mit Wasser meist einfach in Lösung über, die Blutkörperchen vieler Thiere, als Meerschweinchen-, Ratten- auch Hundeblut u. s. w.

liefern jedoch dabei Krystalle von Haemoglobin, wenn nicht sehr viel Wasser zugesetzt war. Die Blutkörperchen haben einen variablen Gehalt an Gasen besonders an Sauerstoff, da es jedoch nicht im Plane dieser Anleitung liegt, die Untersuchung der Gase im thierischen Körper zu behandeln, sind auch alle den Gasgehalt der Blutkörperchen betreffenden Verhältnisse nicht besprochen.

Alle Untersuchungen des Blutes auf Körper, die nicht den Albuminstoffen zugehören, also auf Zucker, Gallenstoffe, Leucin, Kreatin u. s. w. werden nach den Methoden ausgeführt, welche für seröse Flüssigkeiten in den §§. 212. bis 216. angegeben sind, die Gegenwart der Blutkörperchen bietet für diese Untersuchung kein Hinderniss. Zur Untersuchung der Bestandtheile des Blutserum lässt man das Blut gerinnen, giesst nach einiger Zeit das Serum ab und untersucht dies nach den früher beschriebenen Methoden.

Die Gerinnung des Blutes.

222. Wird das Blut von Menschen und Thieren aus der Ader gelassen, so gerinnt es gewöhnlich in wenigen Minuten. Erheblich verlängert wird die Zeit, welche bis zur Gerinnnng verstreicht, wenn man das Blut in einem durch Eis gut gekühlten Gefässe auffängt und ruhig darin stehen lässt. Es gerinnt schnell bei höherer Temperatur und bei geringem Salzgehalt; durch Zusatz von Salzlösungen besonders salpetersauren Salzen auch schwefelsaurer Magnesia wird die Gerinnung erheblich verlangsamt oder bei grösserem Salzzusatz ganz verhindert; sie tritt dann ein, wenn man das Gemisch mit Wasser verdünnt.

Reichlicher Gehalt an Kohlensäure und Mangel an Sauerstoff im Blute verlangsamt gleichfalls die Gerinnung.

Zuweilen gerinnt das Blut in den Leichen binnen 12 Stunden nicht, gerinnt aber sowie es aus den Adern gelassen wird, in andern Fällen gerinnt es aus der Ader gelassen theilweise, kann filtrirt werden, liefert dann nach einiger Zeit wieder eine Gerinnung u. s. w. (Fibrin langsamer Gerinnung), in wieder anderen Fällen gerinnt es gar nicht, doch ist dies sehr selten. Die Ursachen dieser Verschiedenheiten des Blutes bei verschiedenen Krankheiten sind noch nicht genügend untersucht, im Ganzen kann man jedoch so viel bis jetzt als ausgemacht ansehen:

1. Das Blut gerinnt alles übrige gleich gesetzt um so schneller, je verdünnter wässriger es ist, daher schnelle Gerinnung nach Blutverlusten und bei Hydrämischen.

2. Das Blut gerinnt um so langsamer, je ärmer an Sauerstoff und reicher an Kohlensäure es ist.

Die Gerinnung des Blutes ist ferner um so fester, elastisch zäher, je wasserreicher und je ärmer an Blutkörperchen, rothen und farblosen, das Blut ist. Ein wasserarmes (Cholera), an rothen Blutkörperchen (Plethora) oder farblosen Blutzellen (Leukämie) reiches Blut giebt lockere leicht zerdrückbare Gerinnung.

Mischt man dem Blute ein Wenig Aetzalkali oder hinreichende Quantität Essigsäure zu, ehe es geronnen ist, so tritt keine Gerinnung ein. Durch Quirlen oder Schlagen des Blutes mit einem Stäbchen wird die Gerinnung beschleunigt und das Fibrin scheidet sich in Flocken und elastischen Fasern aus.

Bestimmung des Fibringehaltes im Blute oder Plasma.

223. Zur Bestimmung des Fibringehaltes im Blute benutzt man mit Vortheil ein kleines Becherglas, welches mit einer Kautschukkappe geschlossen ist (Fig. 10.). Durch einen kleinen Röhrenansatz in der Mitte des Kautschucküberzuges steckt man den Stiel eines ruderförmigen Fischbeinstäbchen, so dass der untere breite Theil desselben fast den Boden des Becherglases berührt, wenn die Kautschukkappe über dasselbe gezogen ist.



Fig. 10.

Man wägt den so vorbereiteten und gut getrockneten Apparat, nimmt den Kautschuküberzug ab, fängt eine Portion von 30 bis 40 Ccm. des zu untersuchenden Blutes darin unmittelbar aus der Ader auf (zur Bestimmung im Plasma hebt man die entsprechende Portion aus dem im Eis stehenden Plasma mit einer Pipette hinein) zieht die Kautschukkappe über, schlägt nun das Blut etwa 10 Minuten lang und wägt nach dem völligen Erkalten. Man ist auf diese Weise im Stande das Schlagen des Blutes auszuführen, ohne durch Verdunstung Gewichtsverlust desselben herbeizuführen. Nachdem das Gewicht des Blutes ermittelt ist, hebt man den Kautschuküberzug ab, füllt das Becherglas fast ganz mit Wasser, dem man ein Paar Tropfen Kochsalzlösung hinzugefügt hat, rührt stark um und lässt das Fibrin sich absetzen, giesst darauf die klare Flüssigkeit in ein anderes Becherglas ab und bringt mit einer neuen Portion Wasser, dem einige Tropfen Kochsalzlö-

sung zugesetzt sind, das Fibrin auf ein kleines gewogenes Filter und wäscht mit reinem Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit völlig farblos und das Fibrin selbst höchstens hellrosaroth gefärbt erscheint. Mit einer reinen Pincette gelingt es leicht Fibrinfasern, die am Fischbeinstäbchen haften, abzunehmen und dem übrigen auf dem Filter zuzufügen. Schliesslich wäscht man das Fibrin noch einige Male mit siedendem Alkohol, um eingeschlossene Fette zu lösen und zu entfernen, trocknet dann Filter und Fibrin bei 110°—120° im Luftbade und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure.

Es ist im Falle, dass eine ganze Analyse des Blutes ausgeführt werden soll, zweckmässig, die abgegossenen und abfiltrirten Flüssigkeiten (jedoch ohne die letzten alkoholischen Filtrate) zu sammeln, da man diese Lösung zur Bestimmung des Haemoglobingehaltes des Blutes mit Vortheil benutzen kann.

Der Zusatz von etwas Chlornatrium zu den ersten Portionen des Waschwassers hat den Zweck, die niederfallende fibrinoplastische Substanz, die grossentheils aus den Blutkörperchen stammt und beim Verdünnen des Blutes mit Wasser gefällt wird, zu lösen. Bei Säugethierblut hat dieser Salzzusatz nur den Vortheil, dass die Flüssigkeiten filtrirbar werden, denn die Quantität der fibrinoplastischen Substanz, welche mit dem Fibrin ungelöst bleiben würde, ist in 30 bis 50 Ccm. Blut kaum wägbar; in Vogel- und Amphibienblut dagegen ist ohne diesen Zusatz eine richtige Bestimmung des Fibrin unausführbar, da beim Zusatz von Wasser bald eine bedeutende Quantität von Albuminstoffen aus den Blutkörperchen gefällt wird, die sich bei geringem Chlornatriumzusatz löst. Das Fibrin dagegen löst sich in so verdünnter Kochsalzlösung durchaus nicht.

Bestimmung des Gehaltes an Haemoglobin im Blute.

224. Der Gehalt des Blutes an Haemoglobin kann entweder durch Ermittelung des Eisengehaltes oder durch die Intensität der Farbe nach Verdünnung des Blutes mit Wasser bestimmt werden.

Der Eisengehalt des Blutes lässt sich zwar ziemlich genau ermitteln, aber er ist so gering, dass die Fehler, welche bei der Analyse gemacht werden, bedeutende Fehler in der Berechnung des Haemoglobin hervorrufen. Auch die andere Methode die Bestimmung durch die Farbe hat keine grosse Genauigkeit, doch

ist sie immerhin sicherer und viel schneller auszuführen als die erstere.

1. Um den Gehalt an Haemoglobin durch Wägung des Eisenoxyds zu bestimmen, wird eine gemessene oder abgewogene Quantität des zu untersuchenden Blutes in einer Schale zur Trockne verdunstet, der Rückstand nach dem im §. 162. angegebenen Verfahren verascht und in der Asche nach §§. 173. und 174. das enthaltene Eisenoxyd bestimmt. Da das Haemoglobin 0,42 pCt. Eisen (entsprechend 0,6 pCt. Eisenoxyd) enthält, so giebt das gefundene Eisenoxyd multiplicirt mit 166,7 das in der untersuchten Blutquantität enthaltene Haemoglobin. Die Methode ist dadurch so ungenau, dass die Fehler in der Bestimmung des Eisenoxyds durch die Multiplication mit obiger Zahl erhebliche Fehler in der Bestimmung des Haemoglobins verursachen. Es ist ausserdem dabei vorausgesetzt, dass kein Eisen im Blute in anderer Verbindung enthalten sei als nur im Haemoglobin. Um nur das Eisen, welches nicht an Phosphorsäure gebunden ist, als Haemoglobin zu verrechnen, hat C. Schmidt die Blutasche mit Salpetersäure extrahirt, da diese das phosphorsaure Eisenoxyd leicht löst, das geglühte freie Eisenoxyd aber nicht angreift. Wollte man diese Trennung machen, so müsste man zuerst durch Wasser die Chlormetalle völlig entfernen, ehe man die Salpetersäure wirken liesse; nach meinen Versuchen ist aber das phosphorsaure Eisenoxyd im Blute ziemlich problematisch, jedenfalls in kleineren Blutmengen nicht bestimmbar, wenn man aber Blutkörperchen von Vogelblut verascht, bekommt man das Eisenoxyd nicht frei sondern gänzlich an Phosphorsäure gebunden. Laugt man eine Säugethierblutasche erst mit Wasser, dann mit Salpetersäure aus, so bleibt allerdings nur Eisenoxyd zurück und man kann durch Glühen und Wägen dieses ungelösten Rückstandes eine schnelle Bestimmung des Eisengehaltes ausführen.

2. Um durch die Intensität der Farbe die Bestimmung des Haemoglobingehaltes auszuführen, kann man zwei verschiedene Wege einschlagen, indem man entweder das mit Wasser verdünnte Blut mit einer reinen Lösung von Haemoglobin von bekanntem Gehalte in gleicher Dicke der Schicht vergleicht, oder das Haemoglobin im Blute durch Behandlung mit Essigsäure und dann mit Natronlauge zu Haematin und Albuminstoffen zerlegt und nun nach Verdünnung mit Wasser mit einer

alkalischen Lösung von Haeminkrystallen oder Haematin von bekanntem Gehalt in gleicher Dicke der Schicht vergleicht.

Bestimmung des Haemoglobingehaltes im Blute durch Vergleichung seiner Farbe mit der einer reinen Haemoglobinlösung.

225. Nach den in §. 151. angegebenen Methoden stellt man aus Hunde-, Gänse-, Taubenblut krystallisirtes Haemoglobin dar und reinigt es durch öfteres Umkrystallisiren, löst dann bei 0° in Wasser und filtrirt. Von dieser concentrirten Normallösung misst man 20 Ccm. genau mit einer Bürette ab, lässt sie in eine kleine Schale fliessen, verdunstet auf dem Wasserbade, dann im Luftbade zur völligen Trockne bei 110° und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Von der übrigen Lösung, die in gut verschlossener Flasche zu verwahren ist, werden 10 Ccm. mit 60 Ccm. Wasser verdünnt, die Mischung gut umgeschüttelt und als verdünnte Normallösung bezeichnet. Um mittelst dieser Lösung den Gehalt eines Blutes an Haemoglobin zu bestimmen, wird eine kleine abgewogene Quantität des vorher defibrinirten Blutes (etwa 20 grm. oder noch weniger) mit viel Wasser verdünnt, so dass 20 grm. Blut etwa auf 400 Ccm. verdünnt werden, misst das Volumen dieser Blutlösung und schreitet nun zur Farbenvergleichung. Da sich in cylindrischen Gefässen die Färbung zweier Flüssigkeiten schwer vergleichen lässt, bedient man sich viel besser der in Fig. 11. (siehe folgende Seite) dargestellten Glaskästchen, deren jedes aus 2 planparallelen Glasplatten besteht, die durch einen metallenen Rahmen gegen die abgeschliffenen Ränder eines U förmigen, genau 1 Cm. breiten, aus einer 4eckigen Flasche ausgeschnittenen Glasplattenstücks gepresst werden*). Den einen dieser Glaskästen A füllt man mit der verdünnten Normallösung, in den andern bringt man 10 Ccm. der verdünnten Blutlösung, stellt beide Apparate auf einen Bogen weisses Papier dicht neben einander und zwar so, dass man das vom weissen Papier reflectirte und durch die Glaskästchen und die enthaltenen Flüssigkeiten gehende Licht beobachtet. Die Blutlösung wird noch immer bedeutend dunkler sein

*) Unter dem Namen Haematinometer werden diese zu vielen Zwecken brauchbaren Apparate von den Optikern Schmidt und Haensch in Berlin vortrefflich angefertigt.

als die verdünnte Normallösung, man lässt nun aus einer Bürette cubiccentimeterweise so lange Wasser zu der Blutlösung unter Umrühren mit einem Fischbeinstäbchen zufliessen, bis die Färbung beider Flüssigkeiten gleich geworden ist und liest ab, wie viel Wasser zu 10 Ccm. Blutlösung hinzugefügt wurden, um dies Resultat zu erhalten. Diese Bestimmung erreicht aber nur dann möglichste Genauigkeit, wenn auch die verdünnte Normallösung die richtige Verdünnung besitzt. Hat man nun in der angegebenen Weise die Bestimmung ausgeführt, so giesst man die verdünnte Normallösung zurück und reinigt beide Glaskästchen, lässt 20 Ccm. der verdünnten Normallösung in A einfliessen, fügt 10 Ccm. Wasser hinzu, mischt sorgfältig, bringt dann wieder 10 Ccm. in

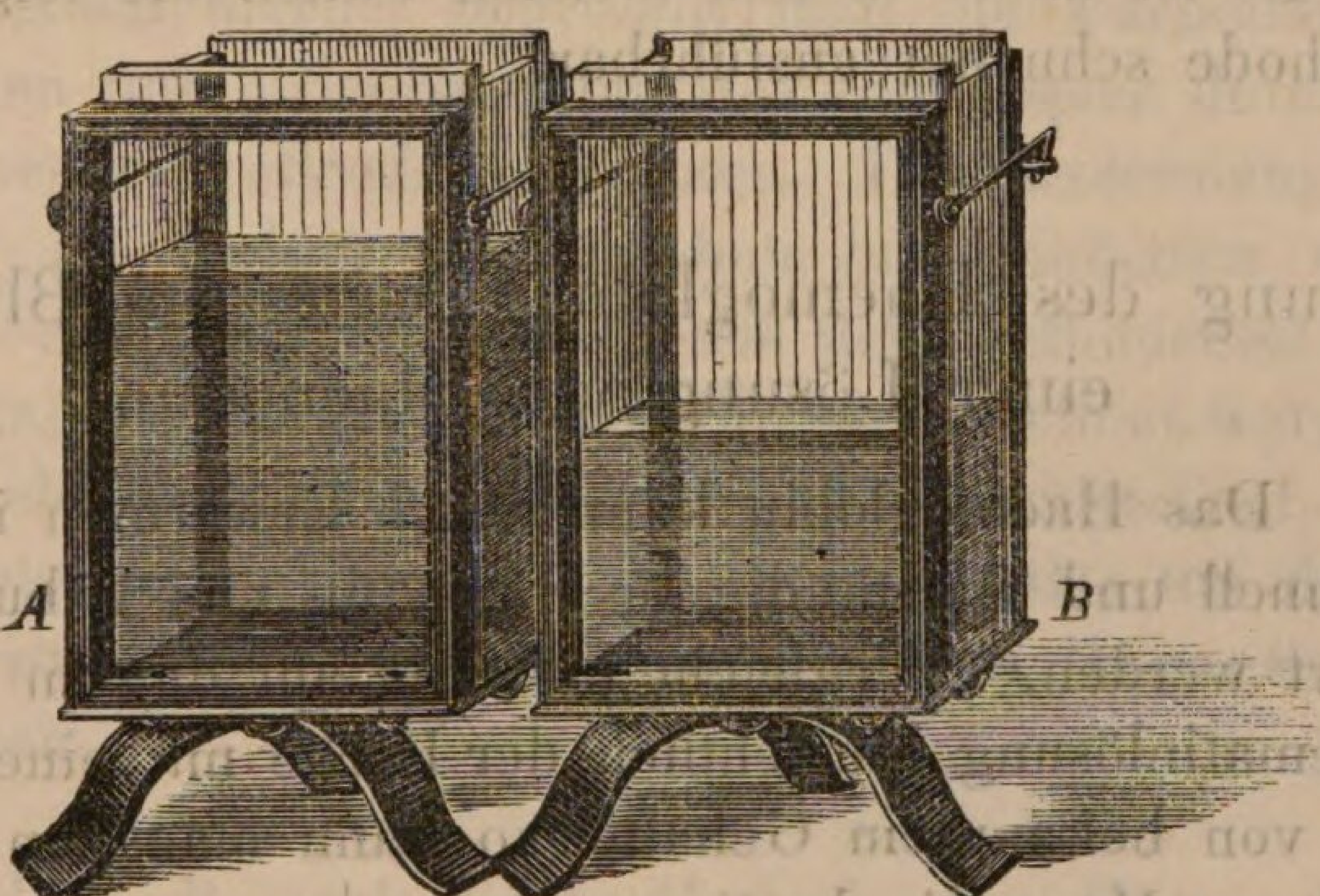


Fig. 11.

das Kästchen B und wiederholt die Bestimmung durch Verdünnen der Blutlösung mit gemessenen Wassermengen, bis die Färbung beider Flüssigkeiten gleich geworden ist. Man kann dann noch bei einer Verdünnung der Normallösung auf die Hälfte ihrer Concentration die Bestimmung wiederholen.

Ist die Färbung beider Flüssigkeiten die gleiche, so enthalten beide in gleicher Quantität auch gleichviel Haemoglobin und es ist daher der Gehalt des Blutes an diesem Farbstoff leicht zu berechnen.

Es wurden z. B. 20,1862 grm. defibrinirtes Hundeblut mit Wasser auf 400 Ccm. Mischung verdünnt von dieser Mischung mussten 10 Ccm. mit 38 Ccm. Wasser verdünnt werden, um gleiche Farbe mit der verdünnten Normallösung zu erhalten. Hiernach

würden die 400 Ccm. Blutlösung auf 1420 Ccm. verdünnt werden müssen, um die gleiche Farbe mit der Normallösung zu erhalten. Da nun die in der oben angegebenen Weise untersuchte verdünnte Normallösung in 100 Ccm. 0,145 grm. Haemoglobin enthielt, so würden in 1920 Ccm. Blutlösung von gleicher Färbung 2,784 grm. Haemoglobin enthalten sein und da diese Lösung aus 20,1862 grm. Blut gewonnen war, so enthielt also das defibrinirte Blut 13,79 pCt, Haemoglobin.

So einfach und bequem diese Bestimmungsmethode ist, hat sie doch den Nachtheil, dass die Normallösung sich nicht unzersetzt länger als 8 Tage aufbewahren lässt; auch ist die Darstellung des reinen Haemoglobin zeitraubend und nur in kalter Winterszeit möglich. Es ist daher in den meisten Fällen die folgende Bestimmungsmethode schneller ausführbar.

Bestimmung des Haemoglobingehaltes im Blute mittelst einer Lösung von Haematin.

226. Das Haemoglobin kann durch Erwärmen in saurer Auflösung schnell und vollständig in Haematin und Albuminstoffe etc. übergeführt werden. Vergleicht man die auf diesem Wege dargestellte Haematinlösung hinsichtlich der Farbe mit einer Lösung von Haematin von bekanntem Gehalte, so kann man den Gehalt jener Flüssigkeit an Haematin bestimmen.

Die zur Ausführung dieser Beetimmung erforderliche Haematinlösung bereitet man sich auf folgende Weise. Man wägt zwischen zwei Uhrgläsern etwa 50 Milligr. Haematin oder Haeminkrystalle nach anhaltendem Trocknen im Luftbade bei 120^0 und Erkalten über Schwefelsäure genau ab und löst sie unter Zusatz von etwas Ammoniak in Wasser wieder auf, so dass 100 Ccm. dieser Lösung 10 Milligr. Haematin oder 10,5 Milligr. Haeminkrystalle (über die Darstellung derselben und des Haematin vergl. §§. 127. uud 128.) enthalten. Diese Lösung wird als Normallösung benutzt und gut verschlossen aufbewahrt.

Zur Ausführung der Bestimmung wägt man eine Portion Blut 5 bis 20 grm. (am Besten vorher defibrinirt) genau ab, fügt mindestens $^1/_{10}$ des Volumen dieser Blutportion starke Essigsäure hinzu, erwärmt nach dem Einspülen mit etwas Wasser in einem Kolben

oder im bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade einige Minuten, lässt dann erkalten, übersättigt mit verdünnter Natronlauge oder Ammoniak und verdünnt dann noch etwa auf das 8 bis 10 fache des ursprünglichen Blutvolumen. Darauf füllt man mit der Normalhaematinlösung den Glaskasten **A** in Fig. 11., lässt in den Glaskasten **B** 5 Ccm. der Blutlösung einfliessen und führt nun die Bestimmung in derselben Weise aus, wie es im vorigen Paragraphen bezüglich der directen Haemoglobinbestimmung geschildert ist. Man lässt nämlich, nachdem man beide Glaskästchen neben einander auf einem Bogen weisses Papier gestellt hat, so lange cubiccentimeterweise destillirtes Wasser unter Umrühren mit einem Fischbeinstäbchen zu den 5 Ccm. der Blutlösung fliessen, bis die Färbung dieser Lösung der der Haematinnormallösung gleich geworden ist. Auch hierbei beurtheilt man die Farbenunterschiede am Genauesten durch Beobachtung des vom Papier durch die Flüssigkeiten gehenden reflectirten Lichtes. Die Berechnung ist gleichfalls mit der im vorigen Paragraphen beschriebenen völlig übereinstimmend, nur muss dann noch aus dem gefundenen Haematingehalt der Haemoglobingehalt des Blutes berechnet werden. Nach dem Eisengehalte beider entspricht 1 Gewichtstheil Haematin 21,31 Gewichtsttheilen Haemoglobin, man hat also um den Haemoglobingehalt zu finden, die Zahl des erhaltenen Haematin mit 21,31 zu multipliciren.

Es wurde z. B. nach dieser Methode der Haemoglobingehalt des Hühnerblutes bestimmt. 12,5186 grm. Blut in der angegebenen Weise mit Essigsäure behandelt, mit Natronlauge übersättigt wurde auf 499 Ccm. Lösung mit Wasser verdünnt. Von dieser Lösung mussten 10 Ccm. mit 3,5 Ccm. Wasser versetzt werden, um gleiche Farbe mit der Normalhaematinlösung zu erhalten. Ausserdem wurde von demselben Blute 13,1535 grm. Blut in gleicher Weise behandelt und auf 445 Ccm. Lösung verdünnt. Von dieser Lösung mussten 10 Ccm. mit 6 Ccm. Wasser versetzt werden, um die Färbung der Normallösung zu erreichen. Die erstere Lösung hätte also 673,7 Ccm. die zweite 712 Ccm. vom Gehalt von 10 Milligr. Haematin in 100 Ccm. ergeben. Die erstere enthielt sonach 0,06737 grm. (oder 0,5382 pCt.) die zweite 0,0712 grm. (oder 0,5413 pCt.) Haematin. Nach der ersteren Bestimmung enthielt sonach das Blut 11,39 pCt., nach der zweiten 11,54 pCt. Haemoglobin (Vogelblut enthält wie es scheint zwar ein grosses Gewicht trockner Blutkörperchen aber stets weniger Haemoglobin als Säugethierblut.)

Bestimmung des Gewichtes der rothen Blutkörperchen in einer bestimmten Quantität Blut.

Allgemeines.

227. Seit mehreren Decennien ist das Problem, den Gehalt des Blutes an nassen Blutkörperchen zu bestimmen, auf den verschiedensten Wegen zu lösen versucht, ohne dass bis jetzt ein genügendes Resultat erreicht wäre. Nach den verschiedensten Methoden hat man übereinstimmend gefunden, dass die rothen Blutkörperchen des Säugethierblutes ungefähr doppelt so viel Wasser enthalten als feste Substanz, aber nur wenige von denen, welche diesen Werth ermittelten, haben es versucht, allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in den Blutkörperchen anzugeben.

Es würde zu weit führen, hier eine geschichtliche Darlegung der bis jetzt vorgeschlagenen und practisch angeordneten Methoden zur Erreichung des obigen Zweckes zu geben und es ist dies auch in anderen Werken*) in genügendem Umfange geschehen. Nur die folgenden Methoden sind anwendbar und bei sorgfältiger Ausführung auch hinreichend genau.

Bestimmung der nassen Blutkörperchen durch den Fibringehalt von Blut und Plasma.

228. Obwohl auch die Blutkörperchen der Säugethiere eine Spur Fibrin bei ihrer Behandlung mit Wasser zu bilden scheinen, so ist diese Spur doch eine so geringe, dass man sie ohne wesentliche Ungenauigkeit vernachlässigen kann. Sieht man aber von derselben ab, so ist das Blut nur im Plasma fibrinhaltig (oder besser fibrinbildend). Bestimmt man nun in einer gewogenen Quantität Blut nach §. 223. das Fibrin und ebenso in einer gewogenen Quantität Plasma desselben Blutes, so ist aus dem Fibringehalte dieser beiden Flüssigkeiten leicht zu berechnen, wie viel Plasma das Blut enthält. Zieht man dann vom Gewichte des ganzen Blutes das Gewicht seines Plasma ab, so bleibt als Rest das Gewicht der rothen Blutkörperchen und der farblosen Blutzellen. Ob man die letzteren wird vernachlässigen dürfen ohne wesentlichen Fehler

*) C. Schmidt Characteristik der epidem. Cholera u. s. w. Dorpat. 1850.
Denis (de Commercy) Mémoire sur le sang 1859.
Ludwig Lehrbuch der Physiologie 2. Aufl.

für die Zusammensetzung des Blutes, hängt natürlich von dieser jedesmaligen Zusammensetzung selbst ab; jedenfalls kann das Mikroscop hierüber entscheiden und in den meisten Fällen (ausgenommen Milzvenenblut, leukämisches und pyämishhes Blut) wird der dadurch entstehende Fehler verschwindend klein ausfallen. Diese Methode ist aber nur für Blut anwendbar, dessen Fibrin langsam gerinnt und dessen Blutkörperchen sich schnell senken, also Pferdeblut oder Blut von Menschen, welche an Entzündungskrankheiten leiden, würde sich für diese Analyse eignen.

Man verfährt bei dieser Untersuchung zweckmässig in folgender Weise: Man fängt eine grössere Portion Blut in einem cylindrischen Gefässe auf, welches in Eis steht, eine zweite Portion. von etwa 30—50 Ccm. ferner in einem Apparatchen zur Fibrinbestimmung (vergl. §. 223.), schlägt letzteres darin und bestimmt nach den dort gegebenen Regeln den Fibringehalt des Blutes. Von der ersteren grösseren Blutportion hebt man, wenn die Blutkörperchen sich hinreichend gesenkt haben, 30 bis 50 Ccm. ungeronnenes Plasma mit einer kalten Pipette vorsichtig ab, lässt sie in einen zweiten Fibrinapparat fliessen, schliesst mit der Kautschukkappe, schlägt das Plasma und bestimmt gleichfalls nach §. 223. darin den Fibringehalt. Eine einfache Proportion lässt dann den Plasma- und Blutkörperchengehalt des Blutes berechnen, wie oben bereits auseinandergesetzt ist.

Ein wesentlicher Uebelstand für diese Bestimmungsmethode wird dadurch hervorgerufen, dass wegen des geringen Gehaltes an Fibrin in Blut und Plasma die Fehler in der Bestimmung des Fibrin bei der Berechnung des Plasmas verhundertfacht werden.

Bestimmung des Gehaltes des Blutes an Blutkörperchen durch den Gehalt der letzteren an Haemoglobin und Albuminstoffen.

229. Die rothen Blutkörperchen enthalten ausser Wasser, Cholesterin, Protagon und Salzen, Haemoglobin und Albuminstoffe in Verhältnissen, die bei verschiedenen Thieren bedeutende Verschiedenheiten zeigen. Sie lösen sich nicht in Flüssigkeiten, die über $1\frac{1}{2}$ pCt. Chlornatrium enthalten, lösen sich dagegen in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von einigen Tropfen Chlornatriumlösung allmählich klärt ohne Bildung eines Niederschlags. Da nun verdünnte Chlornatriumlösung den Blutkörperchen weder Haemoglobin noch Albuminstoffe entzieht, das

Blutserum sich dagegen klar mit der Kochsalzlösung mischt, so gewährt sie ein vortreffliches Mittel zur Trennung der Blutkörperchen vom Serum, wenn man defibrinirtes Blut mit einem grossen Ueberschuss der Kochsalzlösung mischt, dann im ruhigen Stehen die Blutkörperchen sich senken lässt, die Flüssigkeit klar vom Niederschlage abgiesst. Wenn auch Salze, Extractivstoffe und Wasser zum Theil aus den Blutkörperchen in die Salzlösung sich diffundiren mögen, bleiben doch Haemoglobin und Albuminstoffe darin unverändert und hierauf kommt es allein an. Wenn man dann die mehrfach mit Kochsalzlösung gewaschenen Blutkörperchen einer gewogenen Blutportion von der letzten Flüssigkeit durch Abgiessen getrennt trocknet, den Rückstand pulverisirt, mit kochendem Alkohol und dann mit kochendem Wasser auszieht, den bleibenden Rückstand auf gewogenem Filter sammelt, trocknet, wägt, verascht und die Asche mit Ausnahme des Eisenoxyds von dem Gewichte der trocknen Albuminstoffe + Haemoglobin abzieht, so erhält man als Rest das Gewicht der Albuminstoffe und des Haemoglobin der Blutkörperchen einer bestimmten Portion Blut. Da man ferner in einer andern Portion Blut den Gehalt an Albuminstoffen + Haemoglobin des ganzen Blutes bestimmen kann, so erhält man durch Subtraction der Albuminstoffe + Haemoglobin der Blutkörperchen von dem Gewicht dieser Stoffe im ganzen Blute das Gewicht derjenigen Albuminstoffe, die dem Blutplasma zugehören. Ist endlich eine Bestimmung des Fibringehaltes ausgeführt und des Gehaltes an Albuminstoffen im Blutserum, so kann aus dem Gehalte an Serumalbuminstoffen im Blute der Gehalt des Blutes an Serum und (mit Berücksichtigung des Fibrin) an Plasma berechnet werden. Zieht man das Gewicht des Plasma vom Gewichte des ganzen Blutes ab, so bleiben als Rest die nassen Blutkörperchen.

Zur Ausführung dieser Bestimmung fängt man am Besten vier einzelne Portionen Blut auf.

Die erste Portion von etwa 10—12 Ccm. in einem Porcellanschälchen aufgefangen mit Uhrglas bedeckt wird gewogen und nach dem Trocknen auf dem Wasserbade und im Luftbade das Gewicht der Albuminstoffe des Blutes + Haemoglobin zusammen nach §. 219. bestimmt.

Die zweite Portion von etwa 20—30 Ccm. wird in einem Fibrinapparate vergl. §. 223. Fig. 10. aufgefangen, gewogen und das Fibrin darin bestimmt.

Die dritte Portion, auch etwa 20 Ccm. wird in einem Fibrinapparate aufgefangen, geschlagen, nach dem Erkalten umge-

rührt, durch ein leinenes Filterchen filtrirt, das Filtrat gewogen, mit dem 10fachen Volumen einer Mischung von 1 Volumen concentrirter Chlornatriumlösung und 9 Volumen Wasser gemischt, 12—24 Stunden stehn gelassen und, wenn die Blutkörperchen sich gut abgesetzt haben, die Flüssigkeit völlig klar abgegossen. Man rührt die Blutkörperchen noch 1 oder 2mal mit einem der abgegossenen Flüssigkeit gleichen Volumen jener Salzlösung auf, lässt einige Stunden ruhig stehen, giesst die Flüssigkeit klar ab, bringt dann mit etwas Wasser die Blutkörperchen und den Rest der Waschflüssigkeit, den man nicht ohne Verlust abgiessen konnte, in ein Porcellanschälchen, trocknet auf dem Wasserbade, endlich im Luftbade, pulverisirt den Rückstand unter Alkohol und bestimmt nach §. 219. Albuminstoffe und Haemoglobin.

In der vierten Portion Blut, die man nicht zu klein nehmen darf und zweckmässig in einer Porcellanschale auffängt, lässt man nach Zudecken des Gefässes das Fibrin gerinnen; das dann allmählich aus dem Blutkuchen auslaufende Serum wird abgegossen in eine kleine Porcellanschale, gewogen und nach §. 219. darin der Gehalt an Albuminstoffen bestimmt.

Die sämmtlichen durch diese Bestimmungen erhaltenen Werthe werden dann zunächst für 100 grm. Blut berechnet; man zieht nun das Gewicht der in der dritten Portion Blut getrennten Albuminstoffe + Haemoglobin von dem Gewichte der Albuminstoffe + Haemoglobin des ganzen Blutes, wie es in der ersten Portion ermittelt wurde, ab, vom Reste der Albuminstoffe bleibt dann nach Abzug auch des Fibrins der Gehalt des Blutes an Serumalbuminstoffen. Das Verhältniss vom Serum zu den in ihm enthaltenen Albuminstoffen ergiebt sich aus der Untersuchung des Raums der vierten aufgefangenen Blutportion, man berechnet daraus den Serumgehalt in 100 grm. Blut; dieser + Fibrin ergiebt das Gewicht des Plasma und dies von 100 subtrahirt das Gewicht der feuchten Blutkörperchen.

So umständlich diese Methode ist, empfiehlt sie sich durch leichte Ausführung und Genauigkeit, aber sie ist nur dann anwendbar, wenn die Blutkörperchen in dem mit oben beschriebener Chlornatriumlösung gemischtem defibrinirten Blute sich so vollkommen absetzen, dass eine klare und baldige Trennung von der Flüssigkeit durch Abgiessen derselben ermöglicht ist. Sie ist daher besonders brauchbar bei der Analyse von Vogel-, Amphibien-, Fischblut: nicht geeignet ist sie für das Blut von Wiederkäuern und Schweinen. Für Menschenblut eignet sie sich meist gut. Man

kann es nur bei Menschen und Säugethieren oft nicht vorauswissen, wie die Blutkörperchen sich verhalten werden. Hat man aber Grund zu vermuthen, dass die Blutkörperchen sich nicht gut absetzen werden, so verfährt man ganz in der gleichen Weise wie es oben angegeben ist, nur ist die dritte Portion Blut womöglich etwas grösser (etwa 30 Ccm.) zu nehmen. Das weitere Verfahren giebt der folgende Paragraph.

Bestimmung der nassen Blutkörperchen im Blute mittelst der Farbe des verdünnten Blutes.

230. Da das Blut von Menschen und Säugethieren in den Blutkörperchen neben Haemoglobin nur Spuren von Albuminstoffen enthält, giebt die Bestimmung des Haemoglobin im Blute auch mit einer für die meisten Zwecke hinreichenden Genauigkeit den Gehalt an nassen Blutkörperchen an, wenn man die Untersuchung und Rechnung in der Weise im Uebrigen ausführt, wie es im vorigen Paragraphen geschildert ist. Weniger umständlich und noch etwas genauer ist aber das folgende Verfahren. So wie es im vorigen Paragraphen beschrieben ist, werden 4 Portionen Blut aufgefangen, in der ersten die Albuminstoffe + Haemoglobin des ganzen Blutes, in der zweiten Portion das Fibrin bestimmt, in der vierten Portion das Serum gewonnen und auch von diesem der Gehalt an Albuminstoffen ermittelt. Die dritte Portion wird defibrinirt und in 2 etwa gleiche Theile getheilt nach der Filtration durch ein leinenes Filterchen, beide Theile in bedeckten Bechergläsern gewogen. Der eine Theil wird mit dem 10fachen Volumen der Mischung von 1 Volumen concentrirter Kochsalzlösung und 9 Volumen Wasser gut gemischt und 12 bis 24 Stunden kalt stehen gelassen, so dass die Blutkörperchen sich möglichst gut absetzen; dann wird die Flüssigkeit vom Niederschlage abgegossen und wiederum ebensogrosse Quantität von solcher verdünnten Kochsalzlösung mit den Blutkörperchen angerührt und abermals einen Tag zum Absetzen stehen gelassen. Hat man auch diese Flüssigkeit abgegossen, so löst man die Blutkörperchen nun in einer Quantität Wasser von dem ungefähr 4fachen Volumen des Blutes, aus denen die Blutkörperchen gewonnen wurden und schlägt sich noch eine feinflockige Trübung nieder, so löst man diese mit einigen Tropfen Kochsalzlösung und fügt diese Lösung zur übrigen wässrigen, dann verdünnt man durch nochmaligen Wasserzusatz die ganze Flüssigkeit auf das ungefähr 8fache Volumen der Blutpor-

tion, aus welcher die Blutkörperchen erhalten waren, misst dann 30 Ccm. von dieser Lösung, nachdem sie gut gemischt ist, ab und bestimmt darin durch Trocknen im Wasserbade und Auslaugen des Rückstandes mit heissem Alkohol und Wasser nach §. 219. die Albuminstoffe + Haemoglobin. Die übrige Lösung benutzt man als Normallösung und vergleicht damit die Farbe des gewogenen andern Theils jenes defibrinirten und durch Leinwand filtrirten Blutes, nachdem man auch diese Portion Blut mit dem ungefähr fünffachen Volumen Wasser gut gemischt und das Volumen dieser Mischung möglichst genau bestimmt hat. Man verfährt bei dieser Farbevergleichung ganz nach der §§. 225. und 226. geschilderten Methode, indem man aus einer Bürette 5 oder 10 Ccm. des mit Wasser verdünnten Blutes in den einen Glaskasten Fig. 11. S. 311. fliessen lässt, mit der obigen Normallösung, deren Gehalt an Haemoglobin und Albuminstoffen durch besondere Bestimmung gefunden wurde, den andern Glaskasten füllt und nun aus einer Bürette so lange cubiccentimeterweise Wasser zu jener Blutlösung hinzufliessen lässt, bis die Farbe der Mischung der jener Normallösung gleich geworden ist. Man verdünnt dann 2 Volumen der Normallösung mit 1 Volumen Wasser und wiederholt diese Bestimmung, kann auch diese verdünnte Normallösung nochmals weiter verdünnen und eine dritte Bestimmung ausführen und auf diese Weise die Genauigkeit möglichst erhöhen.

Da von der Normallösung durch die Untersuchung der abgemessenen 30 Ccm. derselben der Procent-Gehalt an Haemoglobin + Albuminstoffe bekannt ist, wird derselbe durch Ausführung dieser Vergleichung der Farbe auch für die Blutlösung ermittelt, und da das ganze Volumen dieser Blutlösung gemessen war, erhält man als Product dieses Volumen und des Procentgehaltes den Gehalt der ursprünglichen gewogenen Portion defibrinirten Blutes an Haemoglobin + Albuminstoffe der Blutkörperchen. Ist dieser Werth aber ermittelt, so kann die Berechnung der ganzen Analyse in gleicher Weise ausgeführt werden, wie es im vorigen Paragraphen beschrieben ist.

Der Vortheil dieser Methode liegt nun offenbar darin, dass man das Gewicht an Haemoglobin + Albuminstoffe der Blutkörperchen in einer gewogenen Portion Blut auch in dem Falle noch erfahren kann, dass man beim Auswaschen der Blutkörperchen mit Kochsalzlösung einen Theil derselben verliert; der Nachtheil dieser Bestimmung gegen die im vorigen Paragraphen geschilderte ist in der Ungenauigkeit begründet, die auch der ganz sorgfältig

ausgeführten Bestimmung durch Vergleichung resp. Gleichmachung der Farbe zweier Lösungen durch gemessene Wassermengen anhaftet.

Es ist ferner leicht ersichtlich, dass man die angegebenen Bestimmungen nöthigenfalls auch mit 2 Portionen des aufgefangenen Blutes, von denen die eine im Fibrinapparate geschlagen und gewogen ist, während die andere nach spontaner Gerinnung das Serum liefert, ausführen kann; ja wenn die Blutkörperchen sich in dem zu untersuchenden Blute leicht senken, können sämmtliche Bestimmungen in einer Portion Blut ausgeführt werden, wenn man nach dem Schlagen durch ein leinenes Filterchen filtrirt, das Filtrat in 3 oder 4 Theile theilt, diese einzeln wägt und aus der einen das Serum zur Untersuchung nimmt, die andere mit Wasser, die dritte mit Kochsalzlösung versetzt, die letzte ohne irgend einen Zusatz zur Bestimmung der Albuminstoffe und des Haemoglobin vom defibrinirten Blut ebenutzt. Das Fibrin wird dann auf ein gewogenes Papierfilter gebracht nach §. 223. gewaschen, getrocknet und gewogen. Diese Fibrinbestimmung wird jedoch wegen des Sammelns der Flocken und Fasern desselben von der Leinwand mangelhaft.

Die Gesammtblutanalyse.

231. Nachdem in den vorhergehenden Paragraphen die Methoden der Bestimmung des Fibrin, des Haemoglobin und der nassen Blutkörperchen bereits ausführlich beschrieben sind, ist über die gesammte Blutanalyse nur wenig noch hinzuzufügen.

Bestimmt man im Blutserum der vierten Blutportion (vergl. §. 229.) sowie in dem ganzen Blute der ersten Blutportion ausser den Albuminstoffen noch nach dem in §. 219. beschriebenen Verfahren die Gewichte der Extractivstoffe und Fette, der löslichen und unlöslichen Salze, so sind damit alle die Werthe ermittelt, die zur Berechnung der Zusammensetzung des Blutes im Allgemeinen erforderlich sind.

Ist nämlich zunächst gemäss dem im §. 229. oder §. 230. beschriebenen Verfahren bestimmt, wie gross der Gehalt an Serum in 100 grm. Blut ist, so ergiebt sich aus der procentischen Zusammensetzung des Serum, wie viel lösliche, wie viel unlösliche Salze, wie viel Fette und wie viel Extractivstoffe diesem Serum in 100 grm. Blut zugehören. Zieht man aber diese Werthe von dem Gehalte des ganzen Blutes an diesen einzelnen Stoffen ab, so

bleibt als Rest der Gehalt der Blutkörperchen an jedem dieser Stoffe in 100 grm. Blut.

Obwohl dem Verf. fertige Analysen nach allen angegebenen Methoden ausgeführt von Hunde-, Gänse-, Hühnerblut vorliegen, scheint es doch rathsam von der Anführung von Beispielen für die Bestimmung der nassen Blutkörperchen und die gesammte Blutanalyse abzustehen, da solche Beispiele übersichtlich nicht gemacht werden könnten als dadurch, dass man eine Blutanalyse fingirte, in welcher Fibrin-, Hämoglobingehalt u. s. w. als einfache ganze Zahlen aufträten. Wer selbst Blutanalysen ausführen will, wird an dem Gesagten genügende Anleitung für die Ausführung der Arbeiten und die nachherige Berechnung der Resultate finden, er wird aber auch die Schwierigkeiten kennen lernen, die in allerlei Einzelnheiten und Kleinigkeiten einer Blutanalyse sich überall in den Weg stellen und zu deren Ueberwindung Geschicklichkeit und Umsicht erforderlich sind, die man schwerlich schon zum ersten Versuche mitbringt; es misslingen viele Bestimmungen.

Eine von Saccharjin versuchte Bestimmung der nassen Btutkörperchen durch den Natriumgehalt des Blutserum und des ganzen Blutes (eine Methode, die sich auf die Annahme gründet, dass die Blutkörperchen kein Natrium enthalten) leidet an demselben Mangel als die Bestimmung dieses Werthes aus dem Fibringehalte des Blutes und des Plasma; es werden bei der Berechnung auch hier die Fehler mit hohen Zahlen multiplicirt und dadurch die Bestimmung weniger genau.

Bestimmung der Quantität des Blutes, welches ein Mensch oder Thier enthält.

232. Aus einem grösseren Blutgefässe lässt man am Besten in einen Fibrinapparat (vergl. §. 223.) eine Quantität Blut von 30 bis 50 Ccm. einfliessen, bedeckt mit der Kautschukkappe, schlägt das Blut und wägt es in diesem Gefässe. Das sämmtliche übrige Blut, welches aus den geöffneten Gefässen zum Ausfliessen gebracht werden kann, wird in einem hinreichend grossen Glase aufgefangen und geschlagen. Das Blut, welches in der Wunde geblieben ist, wird mit Wasser abgewaschen und unter Vermeidung jeden Verlustes zu dem nicht gewogenen geschlagenen Blute gebracht. Darauf zerkleinert man das ganze Thier auf einer Schüssel, entfernt Speisereste und Koth aus dem Darme, sowie die Gallenblase oder wenigstens deren Inhalt und zieht nun die zerkleinerte Masse so lange mit erneuten Portionen kalten Wassers aus, als dies noch deutliche rothe Färbung annimmt. Die Knochen werden zu dem Zwecke zunächst herauspräparirt und dann in einem eisernen Mörser gut zerstossen. Die gesammelten Waschflüssigkeiten durch Leinwand filtrirt werden mit dem nicht gewogenen Blute gemischt, das Volumen der Mischung gemessen, eine

Portion derselben in einen Glaskasten des in §. 225. Fig. 11. dargestellten Apparates gebracht.

Von der abgewogenen Blutportion im Fibrinapparate bestimmt man dann entweder mit dem Picnometer das spec. Gewicht oder misst direct das Volumen, verdünnt es dann mit dem 9 fachen Volumen Wasser, lässt 10 Ccm. dieser Mischung in den andern Glaskasten des in Fig. 11. S. 311. dargestellten Apparates einfliessen und verdünnt dasselbe, indem man cubiccentimeterweise Wasser aus einer Bürette hinzufliessen lässt und mit einem Fischbeinstäbchen mischt, bis die Färbung der Flüssigkeiten in beiden Glaskästen gleich ist. Ist die Färbung noch ziemlich dunkel, so verdünnt man die erstere Flüssigkeit (Blut und Waschwasser der Organe) mit gemessener Quantität Wasser und wiederholt diese Bestimmung. Haben aber beide Flüssigkeiten gleiche Farbe, so enthalten sie auch gleichen Procentgehalt an Blut, da nun von der einen der Procentgehalt bekannt ist und das Volumen sowie das Gewicht des Blutes, aus welchem sie gewonnen wurde, so erhält man als Product des Procentgehaltes und des gemessenen Volumens von dem Gemisch der Waschflüssigkeit und des Blutes auch den Gehalt dieser Flüssigkeit an Blut. Addirt man dann die gewogene und gemessene Quantität Blut, die zuerst aufgefangen wurde, zu dieser übrigen Portion Blut, so erhält man das Gesammtgewicht und Volumen des Blutes vom ganzen Thiere.

Die Ausführung dieser Untersuchung ist ziemlich umständlich, aber diese Methode, die im Wesentlichen von Welcker*) zuerst angegeben ist, bietet allein die Garantie einer richtigen Bestimmung, da das Blut allein Haemoglobin und die übrigen Organe keine die Waschflüssigkeit färbenden Stoffe enthalten. Mag nun auch der Gehalt an Blutkörperchen nicht in allen Gefässprovinzen der gleiche sein, so ist diese Verschiedenheit doch nachweisbar eine sehr unbedeutende.

Die sämmtlichen übrigen vorgeschlagenen Methoden, die den Zweck der Bestimmung des Blutgewichts oder Blutvolumens eines Thiers verfolgen, müssen ihrer nachweisbaren grossen Fehlerquellen wegen hinter der obigen nicht allein zurückstehen, sondern sind sogar als total unbrauchbar zu verwerfen.

Die farblosen Blutzellen.

233. Da man auf keine Weise bis jetzt die farblosen Blut-

*) Prager Vierteljahrsschr. Bd. 4. S. 11.

zellen isoliren kann, ist es die einzige Möglichkeit über ihre Zusammensetzung dadurch etwas zu erfahren, dass man ein an diesen Zellen reiches Blut in der chemischen Zusammensetzung mit einem an denselben armen Blute vergleicht, ohne dass diese Vergleichung in der Beziehung eine Sicherheit böte, dass nicht in dem an farblosen Zellen reichen Blute auch das Plasma andere Zusammensetzung habe. Da das leukämische Blut neben einem bedeutenden Gehalte an einem oder mehreren leimähnlichen Extractivstoffen einen besondern Reichthum an Protagon zeigt, und das letztere sich im Serum dieses Blutes nicht findet, so ist wohl anzunehmen, dass dieser Körper ein wesentlicher Bestandtheil der farblosen Blutzellen ist. Die Senkung der farblosen Blutzellen geht langsamer vor sich als die der rothen Blutkörperchen, wenn daher sich eine crusta inflammatoria bei der Gerinnung des Blutes bildet, so enthält dieselbe viel Protagon durch warmen Alkohol ausziehbar und unter dem Microscope zeigt sich, dass das Fibrin in der crusta viele farblose Blutzellen einschliesst. Ist das Blut reich an farblosen Blutzellen, so werden auch die in der Agone vor dem Tode im Herzen ausgeschlagenen Fibringerinnsel so reich an diesen Zellen, dass sie milchig oder eiterig trübe und sehr locker zerreiblich erscheinen. Die Untersuchung dieser Gerinnsel im Vergleich mit der des Serum von demselben Blute könnte Aufschluss über die Zusammensetzung der farblosen Blutzellen geben. Eine solche Untersuchung ist jedoch noch nicht bekannt. Um über den Gehalt des Blutes an farblosen Zellen Aufschluss zu erhalten, begnügt man sich in einem Tröpfchen dieses Blutes unter dem Mikroscope durch Zählung das Verhältniss der farblosen Blutzellen zu den farbigen Körperchen zu ermitteln.

V. Untersuchung der Secrete.

Allgemeines.

234. Die Untersuchung der Secrete ist in chemischer Beziehung noch wenig vorgeschritten; mit Ausnahme der Galle kennen wir von den Verdauungssecreten wohl eine Anzahl chemischer Actionen als Fermentwirkungen aber kaum eins dieser Fermente

ist isolirt dargestellt und die Zusammensetzung der Secrete ist nur ungenügend erforscht. Es kann daher auch nicht die Aufgabe dieser Anleitung sein, ausführliche Methoden zu ihrer Untersuchung zu geben, da deren Auffindung der Zukunft vorbehalten bleibt; ausser der Zusammensetzung, soweit dieselbe ermittelt ist, sollen im Folgenden nur diejenigen Reactionen durchgegangen werden, durch welche diese Secrete in physiologischer und pathologischer Hinsicht Interesse erregt haben und nur für die Galle, das einzige dieser Secrete, welches nicht sehr wässrig und dabei leicht in grösserer Menge zu beschaffen ist, können bestimmte Methoden der Untersuchung angegeben werden.

Die Untersuchung der anorganischen Stoffe in den Secreten, auch die Prüfung auf Fette, Zucker und andere derartige in den Organen verbreitete Stoffe können in den Secreten, soweit nicht bei dem einzelnen Secrete die Untersuchungsmethode speciell beschrieben ist, nach den Verfahren ausgeführt werden, welche für die serösen Flüssigkeiten in §. 210. bis §. 219. beschrieben sind.

Die Secrete der Speicheldrüsen.

Parotidensecret.

235. Das Secret der Parotis stellt bei Menschen und Thieren, soweit es bis jetzt untersucht ist, stets eine wasserklare Flüssigkeit dar, welche wie Wasser tropft, also durchaus nichts Schleimiges hat, alkalisch reagirt, beim Kochen und ebenso bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen an der Luft unter Abscheidung eines feinen Niederschlags von kohlensaurem Kalk sich trübt. Durch hinreichenden Zusatz von Salpetersäure, ebenso durch Essigsäure und Ferrocyankalium wird aus dem Parotidensecrete ein Albuminstoff gefällt, dessen nähere characterisirende Reactionen noch nicht untersucht sind. Besonders reichlich findet sich verhältnissmässig dieser Albuminstoff im Pferdeparotidenspeichel. Eine oder mehrere flüchtige fette Säuren, auch etwas Harnstoff werden als Bestandtheile des Parotidensecretes angegeben und von anorganischen Stoffen ausser dem kohlensauren Kalk, der wohl in der frisch secernirten Flüssigkeit als doppelt kohlensaures Salz enthalten ist, Kali und Natron an Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure gebunden. Die Chlormetalle sind am reichlichsten darin enthalten, aber der Gehalt an anorganischen

Stoffen ist in diesem Secrete nicht höher als zu 0,3 bis 1,0 pCt. angegeben; auch die anorganischen Stoffe betragen nach den meisten Analysen kaum 0,5 pCt.

Submaxillardrüsen- und Sublingualdrüsensecret.

236. Die von der Submaxillardrüse secernirte Flüssigkeit ist wasserklar, gallertig, schleimig und fadenziehend beim Hinabtropfen, von schwach alkalischer Reaction, sie trübt sich nicht beim Erhitzen oder Stehen an der Luft, braust aber ein Wenig mit Säuren. Durch Alkohol entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, ebenso entsteht Niederschlag beim Zusatz von essigsaurem Bleioxyd, derselbe löst sich aber in überschüssigem essigsauren Bleioxyd oder in Essigsäure leicht auf. Das Secret enthält gleichfalls kaum 1 pCt. festen Rückstand und zwar um so weniger je schneller die Secretion vor sich geht. Dies Secret ist bis jetzt nur wenig untersucht, obwohl die Verhältnisse der Secretion an dieser Drüse besser als an irgend einer andern studirt sind.

Der Speichel der Sublingualdrüse ist noch zäher, schleimiger als das Submaxillardrüsensecret, reagirt auch alkalisch; da wenig aus der kleinen Drüse secernirt wird, ist das Secret noch wenig untersucht.

Gemischter Mundspeichel.

Bestimmung des Schwefelcyansäuregehaltes u. s. w.

237. Der Speichel, wie er beim Offenhalten des Mundes unter Vermeidung des Schlingens ausfliesst, ist ein ungleichförmiges theils tropfbar flüssiges, theils zähschleimiges Gemenge der drei in den letzten Paragraphen beschriebenen Secrete und der geringen schleimigen, von der Schleimhaut des Mundes und deren Drüschen secernirten Flüssigkeit. Ausser einer trübenden Beimengung von losgestossenem Epithel der Mund- und Zungen-Schleimhaut finden sich darin kleinere rundliche Speichelkörperchen. Die Reaction, gewöhnlich und besonders nach dem Essen stets alkalisch, kann bei längerem Nüchternsein und besonders nach vielem Sprechen sauer werden.

Der normale Speichel giebt Trübungen oder flockige Niederschläge durch Kochen ebenso durch Zusatz von Alkohol, Salpetersäure, essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Gerbsäure. Essig-

säure, Salzsäure, Alaunlösung geben keine Niederschläge. Der Speichel einiger Thiere (Pferde) trübt sich stark beim Stehen an der Luft, der des Menschen und mancher Thiere kaum bemerkbar, doch enthält er gewöhnlich etwas kohlensauren Kalk.

Sehr häufig enthält der gemischte Speichel des Menschen Schwefelcyansäure, welche sich weder in dem einen noch im andern der den Speichel zusammensetzenden Secrete findet. Diese Säure ist daher ohne Zweifel ein Zersetzungsproduct, das sich erst im Munde bildet, da es gewöhnlich nach dem Essen im Speichel fehlt, bei vielen Menschen gar nicht gefunden wird, besonders nicht bei denen, welche gute Zähne haben, und sich doch in dem Speichel derselben beim Stehen an der Luft bei Bluttemperatur oft bildet. Der Nachweis der Schwefelcyansäure wird durch die §. 62. angegebenen Reactionen direct im Speichel geliefert. Zur quantitativen Bestimmung ist die Zerstörung des Alkoholextractrückstandes vom Speichel durch chlorsaures Kali und Salzsäure und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium, Sammeln des Niederschlags auf dem Filter, Trocknen, Glühen und Wägen des schwefelsauren Baryts empfohlen. 1 Gewichtstheil schwefelsaurer Baryt würde 0,2532 Gewichtstheilen Schwefelcyansäure (C_2NS_2H) entsprechen. Es ist jedoch durchaus nicht erwiesen, ob das Alkoholextract des Speichels nicht noch andere schwefelhaltige Bestandtheile enthält ausser der Schwefelcyansäure. Ungefähre Bestimmung des Gehaltes an Schwefelcyansäure könnte man auf folgendem Wege erreichen: Eine getrocknete und gewogene Quantität Schwefelcyankalium (etwa 0,05 grm. davon) löst man in Wasser, fügt Eisenchlorid hinzu, bis die Lösung auf weiteren Zusatz eines Tropfens keine weitere Dunkelfärbung mehr erfährt und misst das Volumen der Lösung. Man bringt dann die gemessene Menge des zu untersuchenden Speichels in einen der in Fig. 11. §. 225. abgebildeten Glaskästen und fügt auch hierzu tropfenweise Eisenchlorid und ein Wenig Salzsäure unter Umrühren, so lange Rothfärbung stattfindet, bestimmt die dadurch bewirkte Vergrösserung des Volumen des Speichels, bringt einige Cubiccentimeter der Schwefelcyansäurelösung genau abgemessen in den andern Glaskasten und verdünnt mit gemessenen Mengen Wasser cubiccentimeterweise, bis die Farbe der Flüssigkeiten in beiden Glaskästen gleich ist. Es ist nun leicht, aus der Menge der in den zweiten Glaskasten gebrachten Schwefelcyanlösung und ihrer Verdünnung zu berechnen, wie gross ihr Procentgehalt an Schwefelcyansäure ist und wenn der des Speichels ihr

gleich ist, so ergiebt der Procentgehalt multiplicirt mit der Quantität des Speichels die absolute Quantität Schwefelcyansäure, welche sich in der gemessenen Menge des Speichels befindet.

SCHÖNBEIN*) hat neuerdings gefunden, dass der gemischte Speichel gewöhnlich jedoch nicht immer salpetrigsaures Salz enthält. Um darauf zu prüfen, versetzt man gekochten Stärkekleister mit etwas Jodkalium und fügt nach Umschütteln einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu. Enthält der Speichel salpetrige Säure, so giebt er mit dieser Mischung sofort blaue Jodstärke.

Der gemischte Speichel unterscheidet sich ferner durch seine Fähigkeit, Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln von den Secreten der Speicheldrüsen, von denen keine für sich im Stande ist, diese Umwandlung auszuführen; doch ist auch diese Eigenschaft des gemischten Speichels keine constante und insbesondere wirkt der kurz nach dem Essen secernirte Speichel nur langsam auf Stärke ein. Die Geschwindigkeit der Umwandlung der Stärke ist abhängig vom Grade der Quellung der letzteren, der Qualität und Quantität des Speichels, der guten Mischung der Flüssigkeiten und der Temperatur; bei Bluttemperatur geht die Umwandlung weit schneller vor sich als bei gewöhnlicher Temperatur.

Ob ein Speichel im Stande ist, aus Stärke Zucker zu bilden, prüft man einfach dadurch, dass man Amylum mit viel Wasser kocht, erkalten lässt und einen Theil Speichel mit etwa 3 Theilen Stärkelösung mengt. Man prüft eine Portion der Mischung nach einigen Minuten, nach $^1/_4$ Stunde eine zweite Portion u. s. w. durch die TROMMER'sche Probe §. 89.; da das Amylum das Kupferoxydhydrat nicht verändert, so ergiebt die eintretende Reaction die Anwesenheit von Dextrin oder Zucker. Will man speciell auf Zucker prüfen, so fällt man die Flüssigkeit mit der 5fachen Quantität Alkohol, filtrirt, verdunstet vom Filtrate den Alkohol und stellt dann die TROMMER'sche Probe an.

Die Umwandlung des Glycogens durch Speichel in Zucker ist der Umwandlung des Amylum völlig analog.

Ueber die Isolirung des Körpers, welcher die Verwandlung von Amylum in Zucker und Dextrin bewirkt vergl. §. 157.

Mit dem Namen Ptyalin hat man Schleim- oder Albuminstoffe bezeichnet, die durch Alkohol gefällt werden, sich in Wasser auch nach dem Eindampfen mit überschüssiger Essigsäure zur

*) Journ. f. pract. Chem. Bd. 86. S. 151.

Trockne wieder auflösen und bald mit Quecksilberchlorid oder Bleiessig Niederschläge gegeben haben bald nicht; sie sind eben noch unzureichend untersucht.

Untersuchung des Mundspeichels in Krankheiten.

238. In fieberhaften Krankheiten tritt zwar keine bekannte qualitative Aenderung der Zusammensetzung des Speichels ein, aber die Quantität ist bedeutend verringert, vielleicht stockt die Secretion oft gänzlich, daher die Trockenheit des Mundes und Rachens, belegte Zunge, veränderter Geschmack u. s. w.

Der Speichel bei Jod- und Mercursalivation enthält reichliche Beimengung der Secrete der catarrhalisch entzündeten Mund- und Rachenschleimhaut, deswegen giebt derselbe beim Kochen unter Zusatz von etwas Säure meist reichliche Gerinnung besonders bei Mercurialsalivation und enthält gegen 1 pCt. anorganische Salze, während der normale Speichel viel geringeren Salzgehalt besitzt.

Blutkörperchenbeimengung findet sich bei Entzündung des Zahnfleisches und anderer Theile des Mundes auch der Nase häufig. Man erkennt sie am Besten mikroscopisch, aber auch im Spectrum ist sie nach §. 154. gut zu erkennen.

Bei Icterus scheint der Speichel stets von Gallenfarbstoffen frei zu bleiben (nur WRIGHT giebt Gallenfarbstoff bei Icterus an). Im Speichel von Diabetikern ist nie Zucker, aber oft saure Reaction, wie es scheint durch freie Milchsäure bedingt gefunden. Saure Reaction des Speichels hat sich auch bei Digestionsstörungen häufig gezeigt, bei fieberhaften Zuständen resultirt sie offenbar aus dem Mangel an Secretion der eigentliche Speicheldrüsen. Leucin ist einmal im Speichel einer Hysterischen gefunden.

Die Reactionen und Darstellungsmethoden, welche zur Auffindung des Gallenfarbstoffs, der Milchsäure, des Leucin u. s. w. führen, sind in der dritten Abtheilung bei der Abhandlung dieser einzelnen Körper hinreichend besprochen und überhaupt kann man in Hinsicht auf diese qualitativen Untersuchungen als auch bezüglich der quantitativen Bestimmungen z. B. des Harnstoffs, den Speichel in der gleichen Weise behandeln, wie es oben für die serösen Flüssigkeiten, Blutserum, Transsudate u. s. w. angegeben ist.

Speichelsteine Zahnstein.

239. Bei Menschen und Säugethieren werden oft Concremente in den Speichelgängen gefunden, die man als Speichelsteine bezeichnet hat. Sie bestehen fast immer im Wesentlichen aus kohlensaurem Kalk, enthalten jedoch dabei etwas Kalkphosphat und eine Albuminsubstanz in verschiedener Menge, die nicht hinreichend untersucht ist. Die Speichelsteine sind, wenn nicht mehrere nebeneinander liegen und sich gegenseitig abschleifen, rundlich, meist hart und schwer, weiss oder gelblich. Zu ihrer Untersuchung zerreibt man ein Stück in der Reibschale und löst in Salzsäure.

Der kohlensaure Kalk löst sich neben dem phosphorsauren Kalke unter Aufbrausen, die organische Substanz bleibt zurück und wird abfiltrirt; das Filtrat wird wie die salzsaure Lösung einer Asche nach §. 165. untersucht. Zur quantitativen Bestimmung wäscht man das abgewogene Pulver mit kochendem Wasser, filtrirt durch gewogenes Filter, trocknet, wägt wieder, verascht mit dem Filter, fügt zur Asche nach dem Erkalten etwas Lösung von kohlensaurem Ammoniak, trocknet, erhitzt zum beginnenden Glühen bedeckt und wägt nach dem Erkalten. Man ermittelt auf diese Weise die in Wasser löslichen Substanzen, die Gewichte der organischen und der anorganischen Bestandtheile des Steins. In den geglühten Salzen bestimmt man nach den für die Aschen gegebenen Vorschriften §. 167. bis §. 176. Kohlensäure, Phosphorsäure, Kalk u. s. w.

Der Zahnstein, welcher sich an schlechten Zähnen bei Menschen und alten Hausthieren absetzt, besteht aus denselben Bestandtheilen als die Speichelsteine, enthält aber mehr phosphorsauren Kalk und schliesst viele Infusorien ein. Er wird auf dieselbe Weise untersucht wie die Speichelsteine.

Untersuchung des Nasensecretes.

240. Aus den seitherigen spärlichen Untersuchungen des Secretes der Nasenschleimhaut geht soviel hervor, dass dasselbe neben einem relativ reichlichen Gehalte an Mucin, Schleimkörperchen und Resten von Epithelzellen nur 1 bis 3 pCt. Extractivstoffe und 0,5 bis 0,6 pCt. anorganische Salze enthält. Je mehr catarrhalisches Transsudat bei Entzündungen sich beimengt, desto mehr tritt der Schleimgehalt zurück, während ein Gehalt an Albumin sich zeigt (nachweisbar durch Essigsäure und Ferrocyankalium

oder Salpetersäure) und der Gehalt an anorganischen Salzen bis gegen 1 pCt. steigt. Wird das Secret eitrig, so nimmt der im normalen Nasenschleim äusserst geringe Gehalt an Aetherextractrückstand beträchtlich zu. Die qualitativen und quantitativen Untersuchungen des Nasensecretes werden wie die der serösen Flüssigkeiten (vergl. §. 210. bis §. 219.) ausgeführt. Nasensteine werden wie Speichelsteine untersucht.

Untersuchung der Sputa.

241. Während die mikroscopische Untersuchung der Sputa sehr wichtige pathognomonische Befunde geliefert hat, ist die chemische Erforschung derselben noch nicht weit gediehen. Die gewöhnlichen catarrhalischen Sputa zeigen dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung als das catarrhalische Nasensecret, sie geben durch ihr Verhalten gegen Essigsäure ihren Gehalt an Mucin, durch das Verhalten gegen Salpetersäure und beim Kochen ihren Albumingehalt zu erkennen, aber nur der acute Catarrh liefert immer albuminhaltiges Secret in dem Stadium lebhafter Transsudation. Wichtig sind besonders die sanguinolenten Sputa der Pneumonien, die pigmentirten Sputa chronischer Catarrhe, die Sputa, welche freie fette Säure enthalten bei Lungenbrand, Cavernen, Bronchectasien.

Die gelben oder rothen Blutkörperchen enthaltenden Sputa im Stadium der Infiltration aufgeworfen, sind zäh gallertigschleimig, durchscheinend, zeigen Gerinnung beim Erhitzen auf 100°, aus dem Gerinnsel zieht Essigsäure kleine Quantitäten eines Albuminstoffs aus, der vor der Behandlung in höherer Temperatur sich in Salzwasser zu lösen scheint und wohl der Gruppe des Myosins und der fibrinbildenden Substanzen angehört. Vielleicht spielt dieser Körper bei der Hepatisation der Lunge selbst eine bedeutende Rolle.

Die grünen Farbstoffe der Sputa, welche bei Icterus und Lungencatarrh oder schleichender Pneumonie und acuter Pneumonie mit Icterus sich zeigen, vielleicht Zersetzungsproducte des Haemoglobins sind noch nicht untersucht.

Die perlgrauen Sputa, welche bei chronischen trocknen Catarrhen häufig beobachtet werden, enthalten pigmentirte Zellen, deren Pigmente in alkalischer Lösung durch Chlor schnell gebleicht wird.

Erscheint ein Sputum grau oder scwärzlich und zweifelt man, ob nicht eingeathmete Kohlenpartikel (Lampenruss u. s. w.) diese

Färbung bedingen, so löst man das Sputum in verdünntem Aetznatron und leitet einige Minuten Chlorgas ein, Kohle bleibt völlig unverändert, alle organischen Farbstoffe dagegen werden entfärbt. Eisenoxyd, Manganhyperoxyd würden erst entfärbt und gelöst werden, wenn man dann mit Salzsäure übersättigt und erwärmt.

Durch Fäulniss werden die Sputa in Brandhöhlen, Bronchectasien und tuberculösen Cavernen zersetzt unter Bildung gewöhnlicher Fäulnissproducte der Albumin- und Schleimstoffe. Ausser Ammoniak und Schwefelwasserstoff erscheinen in der ausgeathmeten Luft offenbar flüchtige fette Säuren und die ausgeworfenen Sputa enthalten durch Zerlegung von Fetten entstandene Krystalle von Palmitin- und Stearinsäure (in Aether leicht gelöst) als dünne, breite und lange biegsame Nadeln. Die leichter flüchtigen fetten Säuren trennt man durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure vergl. §. 70., die Palmitinsäure und Stearinsaure zieht man mit Aether aus, trennt sie dann von den Fetten durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und zerlegt die Seifen durch Salzsäure vergl. §. 72.

Den Fibringehalt häutiger croupöser Bronchial- und Trachealgerinnsel nachzuweisen, ist oft von besonderer Wichtigkeit, wo es sich um sichere Erkennung croupöser Erkrankung handelt. Derartige ausgeworfene oft in der Weise der Bronchien vielfach ästig verzweigte Röhren quellen in Essigsäure hoch auf und lösen sich zur gallertigen Flüssigkeit allmählich, wenn sie aus Fibrin bestehen, während Schleimmassen in der Essigsäure schrumpfen und ungelöst bleiben. Mit 4 Theilen Wasser verdünnte rauchende Salzsäure löst das Mucin auf, während Fibrin durch diese verdünnte Säure coagulirt wird.

Cholesterinkrystalle kommen in den Sputis zuweilen bei Durchbruch von Empyemen in die Lunge vor, ebenso sind Haematoïdinkrystalle in solchem Falle in den Sputis beobachtet*).

Wenn Tyrosinkrystalle in einem Falle als Einschluss in den ausgeworfenen fibrinösen Bronchialgerinnseln bei chronischer croupöser Bronchitis angegeben werden, so ist zu bedauern, dass der Nachweis, dass diese Krystalle Tyrosin waren, nicht strict genug geliefert ist.

*) Friedreich in Virchow's Arch. Bd. 30. S. 377.

Untersuchung des Magensecrets und erbrochener Massen.

242. Der Magensaft, welcher sich vor allen übrigen Secreten durch seine intensiv saure Reaction auszeichnet, stellt eine wasserklare, nicht schleimige, sondern gut filtrirbare Flüssigkeit dar, die ausser freier Salzsäure oder Milchsäure saure phosphorsaure Salze, Pepsin und in allen Fällen wohl auch Beimengung von Peptonen enthält; wegen des Gehaltes an Pepsin und Peptonen zeigt er stets eine je nach der Concentration grössere oder geringere linksseitige Circumpolarisation.

Mit halbverdauten Speisen gemengt erhält man den Magensaft zuweilen beim Erbrechen jedoch nur in den im Ganzen seltenen Fällen, wo das Erbrechen mechanische Ursachen hat.

Alle chemischen Einwirkungen auf die Magenschleimhaut haben mit Ausnahme einiger Gewürze (Pfeffer u. s. w.) stets wesentliche Veränderung des secernirten Magensaftes zur Folge, meist wird eine nur schwach saure oder neutrale, ja zuweilen selbst alkalische und dann eiweisshaltige Flüssigkeit abgeschieden, die man wohl als Transsudat ansehen muss, ebenso ist die bei acuten und chronischen Magencatarrhen und andern Krankheiten des Magens bei Kindern und Erwachsenen im Erbrochenen ausgeworfene Flüssigkeit wohl häufig intensiv sauer reagirend, aber sehr selten wird man verdauende Eigenschaften an solchen Flüssigkeiten constatiren und die im Magensafte von Hunden constant gefundene freie Salzsäure wird kaum jemals in derartigen Flüssigkeiten anzutreffen sein. Freie Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, besonders die beiden ersteren sind wahrscheinlich als Producte im Magen verlaufender Gährungen sehr häufig im Erbrochenen von Kindern bei Magencatarrhen und bei Erwachsenen besonders bei Erbrechen anämischer Personen und bei Ueberladung des Magens mit Speisen und Getränken in sehr bedeutenden Quantitäten anzutreffen. Ebenso finden sich diese 3 Säuren sehr häufig reichlich im Mageninhalt bei der Section von Personen, die an fieberhaften Krankheiten gestorben sind.

Der Magen findet sich bei Sectionen sehr häufig, soweit als seine innere Oberfläche von Flüssigkeit bespült wird, an dieser Oberfläche gallertig gequollen oder es ist die obere vielleicht auch tiefere Schichten ohne Quellung aufgelöst. Die oft bedeutende gallertige Quellung ist Folge der Anätzung durch Milchsäure und Essigsäure, die Lösung ohne Quellung meist durch Verdauung nach dem Tode bewirkt; der letztere Befund wird daher nach plötz-

lichem Tode bei Menschen und Thieren angetroffen, wenn der Magen sich in Verdauung beim Eintritt des Todes befand.

Die qualitative Untersuchung der in einem Mageninhalte befindlichen freien Säuren kann erst nach vorheriger Trennung durch Destillation geschehen. Man verdünnt nöthigenfalls die Flüssigkeit hinreichend mit Wasser, destillirt aus einer geräumigen Retorte und kühlt die übergehenden Dämpfe im LIEBIG'schen Kühlrohr und kann die Temperatur der Flüssigkeit, wenn das Schäumen es nicht hindert, bis 125° bis 130° steigen lassen. Im Destillate sucht man Essigsäure und Buttersäure nach §. 70. auf, auch auf Salzsäure kann man darin prüfen. Im Destillationsrückstande sucht man nach §. 74. Milchsäure auf, indem man sie direct aus der sehr concentrirten Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether zunächst extrahirt u. s. w.

Zur Bestimmung des Aequivalents der freien Säure kann man sich mit Vortheil der in §. 180. beschriebenen Titrirmethode mit Aetznatronlauge bedienen

Um freie Salzsäure im Magensafte, Mageninhalte, Erbrochenen nachzuweisen, dürfte kaum ein anderes Verfahren Empfehlung verdienen als das von C. SCHMIDT*) in Anwendung gezogene. In einer gemessenen Quantität der Flüssigkeit wird nach Filtriren derselben und Auswaschen die Salzsäure durch Salpetersäure und salpetersaures Silberoxyd gefällt, der Silberniederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und nach §. 168. bestimmt. Das Filtrat wird darauf im Porcellantiegel oder Schälchen zur Trockne verdunstet, der Rückstand verkohlt und in der Kohle und Asche Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Schwefelsäure, Phosphorsäure nach den oben für die Aschen angegebenen Methoden bestimmt. Zur Bestimmung des Ammoniakgehalts wird eine gemessene Portion der Flüssigkeit mit Barytwasser deutlich alkalisch gemacht, aus tubulirter Retorte dann diese Mischung der Destillation unterworfen, während sich in der Vorlage etwas Salzsäure befindet. Man destillirt $^3/_4$ der Flüssigkeit ab, verdunstet das Destillat nach Zusatz von Platinchlorid auf dem Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit Alkohol und Aether, spült damit den Platinsalmiak auf ein kleines gewogenes Filter, trocknet bei 100° nach genügendem Auswaschen mit Alkohol und Aether und wägt nach dem Erkalten über Schwefelsäure. Nach Tabelle II (siehe Anhang) berechnet man aus dem Platinsalmiak das Ammoniak be-

*) BIDDER u. SCHMIDT die Verdauungssäfte u. d. Stoffwechsel 1852. S. 44.

rechnet überhaupt alle gefundenen Säuren und Basen für 100 Ccm. untersuchte Flüssigkeit und vergleicht die Aequivalente der gefundenen Basen mit denen der Säuren, indem man zunächst die Schwefelsäure als an Kali, Natron gebunden betrachtet, dann die noch übrigen Basenaequivalente an Phosphorsäure als saure Phosphate PRH_2O_8 und an Salzsäure gebunden betrachtet. Die dann noch übrige Salzsäure ist als freie Säure anzusehen.

Dieser ausserordentlich umständliche Weg ist der einzige bekannte, der einige Sicherheit giebt.

Allerdings erhält man aus dem Mageninhalte und Magensafte oft bei der Destillation Salzsäure, aber hier bleibt noch die Möglichkeit, dass Chlorcalcium und Chlormagnesium, die sich oft in dieser Flüssigkeit ziemlich reichlich finden, durch freie Milchsäure beim Destilliren zersetzt werden.

Um zu untersuchen, ob eine Flüssigkeit, die aus dem Magen stammt, verdauende Kraft besitzt, prüft man am Besten ihr Verhalten zu ausgewaschenem Blutfibrin. Man giesst eine Portion der klar filtrirten Flüssigkeit in ein Kölbchen, bringt eine kleine Flocke solchen Fibrins hinzu und lässt die Flüssigkeit längere Zeit bei 37^0 bis 40^0 im Luftbade darauf einwirken, indem man in Zwischenräumen von mehreren Stunden beobachtet, ob eine theilweise oder völlige Lösung stattgefunden hat. Ist in 12 Stunden keine Einwirkung zu erkennen oder ist Fäulnissgeruch aufgetreten, so ist das Resultat ein negatives. Auch zur quantitativen Schätzung der verdauenden Kraft ist diese Methode noch die Brauchbarste, indem die verdauende Kraft ihren Ausdruck in der Geschwindigkeit der Lösung des Fibrin findet.

Die älteren Versuche wurden in der Weise angestellt, dass in eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit eine abgewogene Portion coagulirtes und in Würfel von bestimmter Grösse zerschnittenes Hühnereiweiss gebracht, eine bestimmte Zeit bei Bluttemperatur damit digerirt, dann abfiltrirt, gewaschen und das ungelöste Eiweiss getrocknet und gewogen wurde. Durch einen gesonderten Versuch wurde in einer Portion dieser Eiweisswürfel der Gehalt an fester Substanz bestimmt.

Diese Versuchsweise wäre ganz gut, wenn es nicht sehr starker Energie des Magensaftes bedürfte, um eine hinreichende Quantität coagulirtes Eiweiss zu lösen. Fibrin löst sich viel leichter,

giebt also schnellere und schärfere Resultate. Das Nähere für derartige Versuche findet man in BRÜCKE's*) Arbeiten erläutert.

Da der Magensaft oder erbrochene Massen zuweilen reichlich Pepsin enthalten, aber wegen mangelnder freier Salzsäure oder Milchsäure nicht verdauen können, ist der Pepsingehalt erst dann durch den eben geschilderten Verdauungsversuch zu ermitteln, nachdem man der Flüssigkeit das gleiche Volumen einer Mischung von 8 Ccm. einer rauchenden Salzsäure und 992 Ccm. Wasser zugesetzt hat. Die Flüssigkeit erhält dabei, wenn sie neutral ist, den ungefähren Gehalt von 0,1 pCt. ClH und wenn auch die Verdünnung die Verdauungsenergie etwas mindert, ist es doch nicht anders leicht zu machen, kleine Portionen Salzsäure ohne Nachtheil zuzufügen und die Verzögerung durch die Verdauung ist nicht zu vermeiden.

243. Sehr häufig enthalten ausgebrochene Massen bei Magencatarrh, Cholera u. s. w. Albumin durch Erhitzen gerinnend und durch Salpetersäure gefällt. Beimengung von Galle zum Erbrochenen ist die häufigste Erscheinung bei Erbrechen nach Vomitiven, Puerperalfieber, Urämie u. s. w. Die Gallenfarbstoffe weist man durch Salpetersäure; die Gallensäuren durch Zucker und concentrirte Schwefelsäure nach, wie es in §. 78. und §. 126. ausführlich beschrieben ist.

Auch Beimengung von Blut ist oft in erbrochenen Massen zu finden, aber nur bei ganz sistirter Verdauung oder profuser Magenblutung tritt unzersetztes Blut im Erbrochenen auf, meist ist es in eine kaffeesatzartige Masse durch Einwirkung der freien Säure des Magensaftes verwandelt. Diese Massen enthalten kein Haemoglobin sondern Haematin; bringt man sie mit etwas kohlensauren Natron oder Aetznatron gelöst und filtrirt vor den Spectralapparat, so erkennt man bei genügender Verdünnung den in §. 127. geschilderten characteristischen Absorptionsstreif. Der Magen kann aber auch andere Farbstoffe in den Speisen erhalten haben, welche bei dieser Untersuchung stören, auch reichlicher Gallegehalt im Erbrochenen ist störend. Um diese Farbstoffe zu entfernen, erwärmt man die Flüssigkeit mit etwas verdünnter Salpetersäure, filtrirt, löst den Niederschlag in sehr verdünnter Natronlauge und prüft im Spectrum.

Die Untersuchung des Erbrochenen oder Mageninhalts auf

*) Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wissensch. 1859. Bd. 37. S. 14.

Zucker, Harnstoff, Ammoniak wird in der Weise ausgeführt, wie es für seröse Flüssigkeiten in §§. 213. und 214. angegeben ist.

Das Pancreassecret.

244. Da das Secret des Pancreas bei Reizung dieser Drüse durch operative Eingriffe schnell bedeutende Veränderung in der Zusammensetzung und in der physiologischen Wirksamkeit erfährt, die Anlegung der Pancreasfisteln, tiefes operatives Eindringen erfordert und nur schwer in der Weise gelingt, dass einige Zeit lang Secret aufgefangen werden kann, da endlich die Secretion nur zu bestimmter Periode der Verdauung erfolgt, sind nur Wenige bis jetzt in der Lage gewesen, gutes Pancreassecret zu untersuchen. Es ist constatirt, dass sowohl Amylum, als Albuminstoffe, als auch Fette durch dies Secret chemische Aenderungen erfahren, dass also dasselbe Körper enthalten muss, welche 1. die Lösung von coagulirtem Eiweiss und von Fibrin. 2. Umwandlung der Stärke in Traubenzucker und endlich 3. Spaltung der Fette in fette Säuren und Glycerin bewirken, aber man hat erst angefangen, diese Körper von einander zu trennen. Aus den Untersuchungen von Danilewsky*) geht hervor, dass die Umwandlung von Stärke in Zucker von einem andern Stoffe bewirkt wird als die Lösung der geronnenen Eiweissstoffe, dass endlich die Spaltung der Fette wahrscheinlich durch einen dritten Bestandtheil des Pancreassecretes vermittelt wird. Es gelang Danilewsky auf folgende Weise die beiden ersteren Stoffe von einander zu trennen. Die Pancreasdrüse von Hunden 6—7 Stunden nach der Einnahme der Nahrung entnommen, wurde kurze Zeit einige Male in Wasser gelegt und abgespült, dann mit Sand zerrieben, die geriebene Masse in Wasser zerrührt und bei 20°—30° 1 bis 2 Stunden damit digerirt, durch Leinwand filtrirt, ausgepresst. Das erhaltene Filtrat kann saure, neutrale oder alkalische Reaction haben, es wird mit gebrannter Magnesia im Ueberschuss versetzt und nochmals durch einen Spitzbeutel filtrirt. Die so gewonnene Flüssigkeit zeigt die Wirkung des pancreatischen Saftes auf Fibrin und Amylum, sie wirkt dagegen nicht auf Fette ein. In ähnlicher Weise wie Brücke zur Isolirung des Pepsins sich der Fällung mit ätherischer Cholesterinlösung bedient hat (vergl. §. 156.), fällte Danilewsky die beschriebene Flüssigkeit mit käuflichem Collodium. Er brachte die Flüssigkeit in eine Flasche von 3fachem Volumeninhalt der Flüssigkeit

*) Virchow's Arch. 1862. Bd. 25 S. 279.

goss $^1/_3$ des Volumens*) der Flüssigkeit dickes Collodium ohne Umrühren darauf, verschloss die Flasche, schüttelte stark und anhaltend, goss dann in ein weites Cylinderglas aus, indem er unter stetem Umrühren der Flüssigkeit den Aether entweichen liess. Der Niederschlag scheidet sich dabei als kleine runde Körnchen, nicht in Klumpen aus. Man bringt den Niederschlag auf ein Leinwandläppchen, bearbeitet das Filtrat nochmals in gleicher Weise mit Collodium und filtrirt dann durch dasselbe Läppchen. Die ablaufende Flüssigkeit enthält noch den auf Amylum wirkenden Stoff, der Niederschlag enthält dagegen einen Theil des Eiweisskörper lösenden Stoffes, der nicht auf Amylum wirkt. Man wäscht den Niederschlag mit 60—70 procentigem Alkohol nochmals aus, trocknet ihn zwischen Fliesspapier, löst durch Mischung von Alkohol und Aether das Collodium auf, filtrirt ab, wäscht mit Aether aus. Uebergiesst man den jetzt bleibenden Rückstand mit Wasser, so löst sich der fibrinlösende Stoff auf, während etwas Eiweiss ungelöst bleibt.

Dieser Körper ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser; es ist zweifelhaft, ob er durch heisse Salpetersäure gelb gefärbt wird. Ueberhaupt sind seine Eigenschaften nur in soweit untersucht als seine Fähigkeit, Fibrin in schwach alkalischer oder neutraler nicht in saurer Flüssigkeit zu lösen, ermittelt ist.

Der Körper, welcher Amylum in Zucker umwandelt, wurde noch etwas dadurch gereinigt, dass die Flüssigkeit schnell mit der Luftpumpe auf $^1/_6$ des Volumens abgedampft, dann mit absolutem Alkohol gefällt wurde. Durch eine Mischung von 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Wasser wird der wirksame Körper von Albuminstoffen getrennt, nach Filtriren der Lösung dieselbe mit der Luftpumpe verdunstet. Durch Dialyse (vergl. §. 10.) wurde endlich die concentrirte Lösung dieser Substanz in Wasser von der Beimengung von Tyrosin und anorganischen Salzen einigermassen befreit. An eine Reindarstellung ist hierbei nicht zu denken, aber es ist auf diesem Wege sicher ermittelt, dass die auf Amylum wirkende Substanz eine andere ist als die, welche Fibrin löst. Amylum wird durch jene Substanz ebenso wie durch pancreatischen Saft in alkalischer, neutraler, langsamer in saurer Flüssigkeit in Zucker umgewandelt.

Der natürliche pancreatische Saft, eine wasserhelle, klare beim Schütteln stark schäumende und beim Schütteln mit Fetten

*) Fälschlich ist S. 289 in Danilewsky's Arbeit $^1/_4$ Volumen gesetzt.

diese auf das Feinste emulsionirende Flüssigkeit, zersetzt sich selbst wenige Grade über 0° in wenigen Stunden unter Trübung; er enthält aber schon frisch bei stark alkalischer Reaction neben den genannten Stoffen, Tyrosin, Leucin, vielleicht etwas Albumin und einen durch Essigsäure beim vorsichtigen Zusatz fällbaren Körper, der nicht hinreichend untersucht ist (Paralbumin oder Caseïn und dergl.). Von anorganischen Stoffen findet sich in der Asche des pancreatischen Saftes ganz besonders kohlensaures Natron, welches wohl in dem Safte mit Albumin- oder Fermentkörpern in Verbindung ist.

Zuweilen findet sich eine Ansammlung von Pancreassecret in Divertikeln des pancreatischen Drüsengangs; so wurde es in einem Falle bei einer Katze und ebenso bei einem Pferde (hier 75 Ccm.) gefunden. Die letztere Flüssigkeit zeigte alle physiologische Wirkungen des Pancreassecretes. Von anorganischen Salzen enthielt dieselbe besonders phosphorsaures Natron, welches beim Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur herauskrystallisirte.

Wenn durch Narben, Geschwülste u. dergl. die Ausmündung des pancreatischen Ganges in den Darm verschlossen wird, schwellen die Gänge in der Drüse unter Verödung der Drüsensubstanz zuweilen bedeutend an. In solcher Flüssigkeit, die gelblich und zähe war, fand sich Harnstoff neben Leucin und Tyrosin.

Mit Ausnahme der Untersuchung auf die Wirksamkeit des Secretes bezüglich der Umwandlung der Albuminstoffe, des Amylum und der Fette wird jede qualitative und quantitative Analyse dieses Secretes nach den Methoden auszuführen sein, wie sie in dieser Abtheilung für die serösen Flüssigkeiten beschrieben ist.

Die bei Thieren selten vorkommenden Concremente im pancreatischen Gange werden in derselben Weise wie die Speichelsteine untersucht. Sie bestehen meist aus kohlensaurem Kalk.

Untersuchung der Galle.

Zusammensetzung.

245. Die Galle obwohl räthselhaft hinsichtlich ihrer physiologischen Bedeutung ist in ihrer chemischen Zusammensetzung von allen Secreten am Genauesten erforscht. Sie stellt im normalen Zustande bei Menschen und Thieren eine schleimige, völlig

klare braune, gelbbraune, grüne oder bläulich grün gefärbte bitter und aromatisch schmeckende Flüssigkeit von neutraler oder schwach alkalischer Reaction dar, die durchaus keine Albuminstoffe enthält, mit Alkohol einen reichlichen in Wasser schwer und unvollständig wieder löslichen Niederschlag von Mucin mit etwas Farbstoff giebt, im Wesentlichen aber eigenthümliche Säuren an Natron oder Kali gebunden enthält, die ausser in Galle und Darminhalt sich im normalen Zustande im ganzen Körper nicht finden. Bei Säugethieren ist es meist Taurocholsäure an Natron gebunden, welche die Hauptmasse des festen Rückstandes der Galle darstellt, bei Rindern, weniger beim Menschen ist daneben glycocholsaures Natron vorhanden, beim Schweine und bei Vögeln finden sich eigenthümliche, noch nicht hinreichend untersuchte Gallensäuren. Cholin ist nur in der Rinder- und Schweinegalle bis jetzt gefunden, ist aber wahrscheinlich in geringer Menge ein verbreiteter Bestandtheil dieses Secrets; Cholesterin ist bis jetzt in jeder normalen Galle gefunden, die darauf untersucht ist, auch ein geringer Gehalt an Fetten scheint in jeder Galle zu sein; die Gallenfarbstoffe, die in jeder Galle auftreten, zeigen ziemliche Verschiedenheiten. Beim Menschen ebenso bei den meisten fleischfressenden Säugethieren ist wie es scheint das Bilirubin der hauptsächliche färbende Bestandtheil. Bei Pflanzenfressern zeigt sich meist grüne Färbung der Galle, es ist aber noch nicht bekannt, welche chemische Eigenschaften der sie färbende Stoff besitzt. Neben diesen organischen Körpern enthält die Galle stets phosphorsaures Natron, Chlornatrium, etwas phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd, auch meist Spuren von Kupfer.

Sehr häufig finden sich in der Gallenblase beim Menschen, auch nicht selten bei Thieren, Concremente, die am häufigsten aus Cholesterin und Bilirubinkalk im Wesentlichen bestehen; aber auch andere Concremente sind zuweilen in der Gallenblase gefunden.

Pathologische Beimengungen wie Albumin, veränderten Blutfarbstoff, Zucker, Harnstoff, kommen öfters vor, auch kann durch Entzündung und Verstopfung der Gallenblase eine Ansammlung von Flüssigkeit in der Gallenblase zu Stande kommen, die gar keine Galle mehr enthält.

So lange die Galle Schleim enthält, zersetzt sie sich schnell, indem ihre Reaction stärker alkalisch und der Geruch faulig wird. Bei dieser Fäulniss zerfällt auch die Taurocholsäure leicht unter Bildung von Cholalsäure, welche in der frischen Galle noch nie

gefunden ist. Wird der Schleim der Galle, der übrigens völlig klar darin gelöst ist, durch Alkohol ausgefällt, so zeigt die Flüssigkeit keine Neigung zur Zersetzung mehr auch nicht nach Verdunsten des Alkohols. Auch die Gallenfarbstoffe erfahren bei der Fäulniss der Galle chemische Veränderungen, doch bleiben sie auch in fauler Galle durch Salpetersäure nachweisbar (vergl. §. 126.), wenn sie in der frischen Galle diese Reaction gaben (was z. B. bei der Rindsgalle nicht der Fall ist).

Verhalten der normalen Galle zu den wichtigeren Reagentien.

246. Die Galle ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, giebt dagegen mit Alkohol einen reichlichen flockigen, beim Trocknen sehr schwindenden Niederschlag von Mucin. Verdampft man sie zur Trockne im Wasserbade, so hinterlässt sie einen harzigen spröden beim Erwärmen erweichenden sehr hygroscopischen Rückstand. Alkalien verändern oft die Farbe der Galle, aber bewirken keine Niederschläge, während diese durch Säuren reichlich entstehen. Fügt man wenig Essigsäure zur Galle, so wird zunächst nur der Schleim gefällt, ebenso beim Zusatz von einigen Tropfen sehr verdünnter Mineralsäuren, durch Zusatz von grossen Säuremengen entstehen Niederschläge von Glycocholsäure zunächst in Flocken, die bald zur harzigen Masse zusammenbacken; in concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser Niederschlag wieder auf mit bräunlicher Farbe und starker grünlicher Fluorescenz. Chlorbarium bringt in der Galle nur dann einen Niederschlag hervor, wenn sie stark alkalisch geworden ist und auch bereits Cholalsäure enthält, dagegen geben Bleizuckerlösung und Bleiessig und überhaupt viele Salze schwerer Metalle unlösliche Niederschläge, die aus Verbindungen der Gallensäuren mit diesen Metallen bestehen.

Fügt man zu einer Galle zunächst Bleizuckerlösung, so wird dadurch hauptsächlich die Glycocholsäure gefällt, nach völliger Ausfällung mit diesem Reagens giebt Bleiessig noch einen Niederschlag, der hauptsächlich taurocholsaures Bleioxyd enthält. Zur völligen Ausfällung dieser Säuren ist Zusatz von etwas Ammoniak ausser dem Bleiessig erforderlich.

Dampft man die Galle im Wasserbade zur Trockne ein, extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol, filtrirt, concentrirt die Lösung im Wasserbade, bringt sie in eine Flasche und fällt durch einen grossen Ueberschuss von Aether, so entsteht zunächst ein harziger Niederschlag, der sich in einigen Stunden, Tagen oder

Monaten in schöne Krystallnadeln verwandelt. Es krystallisiren nämlich hierbei glycocholsaures und taurocholsaures Alkali aus (letzteres z. B. rein in der Galle des Hundes, der Katze, des Marder) in der ätherischen Lösung bleiben Cholesterin und Fette, welche man durch Verdunsten dieser Lösung krystallisirt erhalten kann, gelöst.

Bei der trocknen Destillation des Verdampfungsrückstandes der Galle erhält man sehr reichlich ein stark aromatisch riechendes flüchtiges Oel.

Die Schweinegalle giebt mit krystallisirtem schwefelsauren Natron in hinreichender Quantität versetzt einen flockigen Niederschlag von hyoglycocholsaurem Alkali; der Niederschlag ist in Wasser wieder leicht löslich; andere Gallensäuren geben diesen Niederschlag nicht, man kann also Schweinegalle hierdurch von anderer Galle unterscheiden.

Schüttelt man die Galle von Menschen oder fleischfressenden Thieren mit Chloroform, so geht ein Theil des Cholesterin und Bilirubin in die Lösung über und scheidet sich krystallinisch aus, wenn man die Chloroformlösung abhebt und verdunsten lässt.

Jede Galle, welche Gallensäure enthält, giebt mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure die §. 78. geschilderte PETTENKOFERsche Reaction. Es kommen, wenn auch sehr selten, Fälle vor, in denen bei der Section aus der Gallenblase entnommene dunkel oder hellgefärbte menschliche Gallen keine Purpurfärbung mit Zucker und Schwefelsäure geben und eben auch keine Gallensäuren mehr enthalten.

Untersuchung der Galle auf Albumin, Blutfarbstoff, Zucker, Harnstoff, Leucin.

247. Zur Untersuchung der Galle auf Albumin wird dieselbe mit verdünnter Essigsäure vorsichtig neutralisirt und dann zum Kochen erhitzt; ist Albumin zugegen, so wird es dabei coagulirt. Statt dessen kann man die Galle durch Ueberschuss von Alkohol fällen, den Niederschlag abfiltriren, auswaschen und mit starker Essigsäure ausziehen, welche das Mucin ungelöst lässt, aber die coagulirten Eiweissstoffe löst. Man verdunstet die filtrirte essigsaure Lösung auf ein kleines Volumen und verdünnt dann mit concentrirter Glaubersalzlösung; hatte die Essigsäure Albuminstoffe ausgezogen, so entsteht ein flockiger Niederschlag. Da die Säuren aus der Galle Gallensäuren fällen, kann man sie zum Nachweis des Albumin nicht direct benutzen.

Um in einer Galle Spuren von Zucker nachzuweisen, entfärbt man sie wenigstens theilweise am Besten mit Blutkohle, filtrirt und prüft nun mit TROMMER'scher oder BÖTTCHER'scher Probe nach §. 89.

Da die Galle bei Bluttemperatur binnen kürzester Zeit nicht allein die Blutkörperchen auflöst, sondern auch das Haemoglobin in Haematin und Albuminstoffe zerspaltet unter Abscheidung des grössten Theils beider als unlöslichen Niederschlag, kann man Blutextravasate nur dann in der Gallenblase unverändert finden, wenn keine Galle da ist. Nicht allzuselten finden sich dagegen krümliche Niederschläge in der Galle der Gallenblase, welche aus derartig verändertem Haemoglobin bestehen. Löst man dieselben in etwas verdünnter Natronlauge, so giebt die Lösung im Spectrum den §. 127. beschriebenen Absorptionsstreifen und nach Fällung durch Essigsäure kann durch das Verhalten gegen Säuren und Basen, insbesondere beim Kochen mit Salpetersäure die Anwesenheit des Albuminstoffes und des Haematin nachgewiesen werden.

Um auf Harnstoff zu prüfen, verdunstet man am Besten die Galle zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit wenig Alkohol und fällt mit grossem Ueberschuss von Aether. Man giesst nach einiger Zeit die Lösung vom Niederschlage klar ab, destillirt von derselben den Aether ab und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand nimmt man in wenig Wasser auf, filtrirt, verdunstet zur Trockne, lässt völlig erkalten und giesst einige Tropfen starke reine Salpetersäure auf. Entsteht eine weissliche oder gelbliche Krystallisation, so wäscht man dieselbe mit starkem Alkohol und prüft die krystallinische Masse nach §. 97., ob sie aus salpetersaurem Harnstoff besteht.

Zur Auffindung von Leucin in der Galle fällt man dieselbe mit Bleiessig und etwas Ammoniak völlig aus, filtrirt, fällt in dem Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas das Blei aus, filtrirt, dampft die Flüssigkeit ein und prüft im Rückstande nach §. 101. auf Leucin.

Die anorganischen Stoffe der Galle.

248. Die Gallensäuren sind in der Galle fast immer an Natron gebunden, nur bei Seefischen hat sich in der Galle viel Kali gefunden, diese Alkalien treten in der Asche der Galle natürlich als kohlensaure Salze auf. Im Uebrigen sind noch von Interesse der Gehalt der Galle an Eisenoxyd und Kupfer. Fällt man die Galle durch grossen Ueberschuss Alkohol, so findet sich das Eisen im Niederschlage ohne Zweifel an Phosphorsäure gebunden; in

welcher Verbindung das so häufig vorkommende Kupfer sich befindet, ist noch nicht ermittelt. Wenn die Galle, wie es bei der aus menschlichen Gallenblasen entnommenen zuweilen der Fall ist, sauer reagirt, wird durch Alkohol saures phosphorsaures Alkali gefällt. Die Untersuchung der anorganischen Stoffe der Galle geschieht in der Weise, dass zunächst die getrocknete Substanz verkohlt, mit Wasser extrahirt, die Kohle dann völlig verascht wird und die einzelnen Stoffe nach der für die Aschenuntersuchungen im Allgemeinen beschriebenen Methoden aufgesucht werden.

Bestimmung des Gehaltes der Galle an Mucin, Gallensäuren, Fetten, Cholesterin.

249. Da die Galle der meisten Thiere sowie die des Menschen über 5 pCt. feste Substanzen enthält, ist man recht wohl im Stande, in einer Quantität von etwa 20 bis 30 Ccm. dieser Flüssigkeit die wichtigeren Bestandtheile quantitativ zu bestimmen. Man ermittelt zunächst durch Wägung im Picnometer vergl. §. 14. das spec. Gewicht der Flüssigkeit, misst oder wägt 20 bis 30 Ccm. genau ab, verdunstet im Wasserbade zur Trockne, wägt den Rückstand u. s. w. bis beim längeren Trocknen bei 105° keine weitere Gewichtsabnahme mehr erfolgt; beim Wägen ist der Rückstand durch Uhrglas u. dergl. gut bedeckt zu erhalten. Der feste Rückstand wird nun mit absolutem Alkohol behandelt, durch gewogenes Filter filtrirt und mit Alkohol das Filter und Ungelöste ausgewaschen, solange noch eine Lösung bemerkbar ist, der bleibende Rückstand mit dem Filter bei 105° getrocknet und gewogen. Das Alkoholextract wird auf ein kleines Volumen verdunstet, in eine Flasche gebracht, mit wenig Alkohol nachgespült, durch grossen Ueberschuss von Aether gefällt und einige Tage zur völligen Klärung stehen gelassen; dann wird die Aetherlösung abgegossen, der Aether abdestillirt oder verdunsten gelassen, der Rückstand mit Wasser gewaschen. Auf diesem Wege erhält man 1, als den in Alkohol unlöslichen Theil Mucin und anorganische Salze; die letzteren werden durch Wägung der Asche des getrockneten und gewogenen Niederschlags bestimmt; 2, die in Alkohol löslichen, durch Aether gefällten Salze der Gallensäuren; 3, Fette, Cholesterin, Harnstoff aus der ätherischen Lösung, die ersteren unlöslich, letzterer löslich in Wasser. Um Cholesterin und Fette zu trennen, ist Verseifung mit Kalilauge nicht zu umgehen. Man wägt sie erst zusammen, verseift dann im eisernen oder silbernen Kesselchen, bringt die Seife in eine Flasche und schüttelt mit mehren Portionen Aether. Die

vereinigten abgegossenen Aetherlösungen hinterlassen beim Verdunsten Cholesterin, das bei 100° getrocknet und gewogen wird. Statt durch Verseifung kann das Cholesterin auch durch Circumpolarisation bestimmt werden, indem man die Fette und Cholesterin in wenig ätherhaltigem Alkohol löst, nachdem sie zusammen getrocknet und gewogen sind, das Volumen der Lösung und ihre Circumpolarisation misst und nach §. 81. und §. 22. hieraus den Gehalt an Cholesterin bestimmt.

Bestimmung des Gehaltes an Glyco- und Taurocholsäure im Alkoholextracte der Galle.

250. Der Niederschlag, welcher durch grossen Ueberschuss von Aether in dem concentrirten alkoholischen Auszug der Galle erhalten wird (vergl. vorigen Paragraph), dient zur Bestimmung des Gehaltes an Glyco- und Taurocholsäure. Man löst den Niederschlag in Alkohol wieder auf, misst das Volumen der Lösung und bestimmt die Circumpolarisation im MITSCHERLICH'schen oder VENTZKE'schen Apparate. Ist die Lösung zu gefärbt, so kann man sie zunächst durch Blutkohle entfärben, die Blutkohle gut auswaschen, wieder auf kleines Volumen verdunsten und nun diese Bestimmung ausführen. Hat bei der Circumpolarisationsbestimmung ein Verlust stattgefunden, so misst man das Volumen der übrigen Lösung, verdunstet sie zur Trockne und wägt den bei 120° bleibenden festen Rückstand. Man löst ihn darauf in hinreichend starker Kalilauge (dieselbe darf aber nicht so stark sein, dass sie die gallensauren Salze fällt) und erhitzt die Lösung im Glasrohre 24 bis 30 Stunden im Wasserbade, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas aus, spült mit Wasser gut nach, fügt Aether hinzu und dann Salzsäure, bis die Flüssigkeit stark sauer ist. Die durch Salzsäure abgeschiedene amorphe Cholalsäure wandelt sich bei Gegenwart von Aether in die krystallisirte um, man filtrirt dieselbe nach 24 Stunden Stehen ab, wäscht sie mit Wasser etwas ab, löst sie dann in heissem Alkohol, verdunstet auf kleines Volumen, lässt sie zur Krystallisation der Cholalsäure ($C_{48}H_{40}O_{10} + 5HO$) einige Zeit stehen, trocknet dann bei 120° und wägt. Die wässrige salzsaure Flüssigkeit, welche von der Cholalsäure abfiltrirt ist und das Waschwasser werden mit reinem kohlensaurem Kali übersättigt zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salpeter gemischt und nach §. 59. der Schwefelgehalt dieser Masse durch Glühen, Auflösen der Schmelze in Salzsäure, Fällung mit Chlorbarium u. s. w. bestimmt. Da der Schwefelgehalt in dieser Substanz nur aus dem

Taurin, dieses aber nur aus der Taurocholsäure herstammen kann, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt ohne Weiteres die Taurocholsäure berechnen, welche in der Galle enthalten war und zwar giebt das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts multiplicirt mit 2,2086 in Grammen das Gewicht der Taurocholsäure an, welche sich in der untersuchten alkoholischen Lösung befand. Da nun ferner 100 Thl. Taurocholsäure 72,22 Thl. Cholalsäure geben, so lässt sich berechnen, ob die in oben geschilderter Weise bestimmte Cholalsäure gerade der Taurocholsäure entspricht, oder ob mehr Cholalsäure gefunden ist. Ein etwaiger Ueberschuss von Cholalsäure zeigt die Gegenwart von Glycocholsäure an, die dann aus diesem Ueberschuss von Cholalsäure berechnet wird. 100 Thl. Cholalsäure entsprechen 113,98 Thl. Glycocholsäure.

In der oben vorgeschriebenen Untersuchung der Circumpolarisation bietet sich nur für diese Bestimmung eine gute Controle für die Analyse. Ist nämlich a die beobachtete Drehung in Graden für gelbes Licht bei 0,1 m. langer Schicht, m der aus dem schwefelsauren Baryt berechnete Gehalt an Taurocholsäure, so ist

$$n = \frac{100 \,.\, a - m \,.\, 25{,}3}{27{,}6}$$

der Gehalt der Flüssigkeit an Glycocholsäure, da die spec. Drehung der an Natron gebundenen Taurocholsäure in alkoholischer Lösung $= + 25^0{,}3$, die der Glycocholsäure $+ 27^0{,}6$ für gelbes Licht ist.

Ergab die Circumpolarisation einen geringeren Werth als die Bestimmung der Cholalsäure, so würden optisch unwirksame fette Säuren im Gemenge gewesen sein, ein zu hoher Werth dagegen könnte durch die Anwesenheit präformirter Cholalsäure in der Galle bedingt sein.

Die obige Bestimmung von Taurochol- und Glycocholsäure in der Galle stützt sich wesentlich darauf, dass beide Säuren durch Kochen mit Kali vollkommen gespalten und das Taurin so wenig als die Cholalsäure durch weiteres Erhitzen mit Kalilauge angegriffen werden. Ausführlichere Darlegungen der bei dieser Bestimmung in Betracht kommenden Verhältnisse sind im Journ. f. pract. Chem. Bd. 89. S. 257—282 gegeben.

Untersuchung der Gallensteine und der Sedimente der Galle.

251. Die bei Weitem häufigsten Concremente, welche sich

in der menschlichen Gallenblase finden, und zwar sämmtliche grösseren Gallensteine, bestehen aus krystallisirtem Cholesterin ($C_{52}H_{44}O_2 + 2HO$) und mehr oder weniger Gallenfarbstoff in Verbindung mit Kalk und kohlensaurem Kalk. Im Centrum der meist concentrisch geschichteten Cholesterinsteine ist der Gallenfarbstoffgehalt meist viel bedeutender als in den peripherischen Partieen und zuweilen lässt sich im Centrum ein Klümpchen Schleim nachweisen, welches gewöhnlich die Gelegenheitsursache zur Bildung dieser Concremente zu geben scheint. Ausser diesen Concrementen, die auch bei Rindern oft beobachtet werden, finden sich bei Menschen oft kleine schwarze, meist unregelmässg geformte Steinchen, die bei geringerem Cholesteringehalte reichlicher Farbstoff und Kalksalz enthalten und zugleich gewöhnlich kupferhaltig sind. Gelb oder braungefärbte rundliche Steinchen als Sand und Gries, die hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestehen, finden sich beim Menschen selten, häufiger mit etwas phosphorsaurem Kalk gemengt bei Rindern. Flockige weiche Niederschläge in der Galle, welche theils amorph, theils krystallisirt Bilirubin (Hämatoïdin) enthalten, werden oft beobachtet, Schleimmassen, gewöhnlich dunkelgrün oder braungefärbt, sind nicht selten. Die reichlich Cholesterin enthaltenden Steine zeichnen sich durch krystallinisch glänzende Bruchflächen, Weichheit, geringes spec. Gewicht aus.

Man untersucht die Gallenconcremente am Einfachsten auf folgende Weise: Die gepulverten Massen werden zunächst mit Wasser ausgekocht, um die Reste von Galle, die sich darin gewöhnlich befinden, zu entfernen; den Rückstand extrahirt man mit einer Mischung von etwa gleichem Volumen Alkohol und Aether, so lange diese Mischung noch etwas aufnimmt. Das Ungelöstgebliebene wird mit Salzsäure übergossen (es entsteht dabei Aufbrausen, wenn kohlensaurer Kalk zugegen ist) und mit Wasser gut ausgewaschen. Es bleiben jetzt nur noch Gallenfarbstoffe zurück, die am Besten nach den im §. 122. bis §. 125. nach STÄDELERS Untersuchungen gegebenen Vorschriften dargestellt werden.

Die ätherisch-alkoholische Lösung auf ein kleines Volumen verdunstet lässt beim Erkalten das Cholesterin herauskrystallisiren, dessen sichere Erkennung keine Schwierigkeit bietet.

Die salzsaure Lösung wird zur Trockne in einem Schälchen verdunstet, der Rückstand geglüht und nach dem Erkalten in Wasser und ein Wenig Salzsäure wieder gelöst. Enthält die Lösung Kupferoxyd, so giebt sie mit Aetzammoniak übersättigt blaue

Färbung. Man untersucht die Lösung im Uebrigen wie die einer Asche nach §. 165.

Zur quantitativen Bestimmung würde das Steinpulver zu trocknen und zu wägen sein, ebenso der Rückstand des Alkohol-Aetherextractes bei 110⁰ getrocknet und der auf gewogenem Filter gesammelte in Aether, Salzsäure und Wasser unlösliche Theil des Steins nach Trocknen bei 110⁰.

In der salzsauren Flüssigkeit, die wie oben angegeben zur Trockne verdunstet und deren Rückstand nach dem Glühen in Wasser und etwas Salzsäure wieder gelöst wird, fällt man das Kupfer durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas, filtrirt und bestimmt im Filtrate Eisen, Kalk, Magnesia, und Phosphorsäure nach den für die Aschenanalyse gegebenen Methoden. Das Schwefelkupfer wird mit dem Filter in einen gewogenen Platintiegel bei gutem Luftzutritt bis zur Verkohlung des Filters erhitzt, dann mit Salpeter und etwas kohlensaurem Natron zum Schmelzen erhitzt, die Masse nach dem Erkalten in Wasser aufgelöst. Das Kupferoxyd auf einem aschefreien Filterchen gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, wieder in jenem Platintiegel bei gutem Luftzutritt verbrannt und das geglühte Kupferoxyd nach dem Erkalten gewogen.

Untersuchung des Schweisses.

252. Der Schweiss vom Menschen und vom Pferde, soweit diese Secrete bis jetzt untersucht sind, enthält neben einer nicht unbedeutenden Quantität anorganischer Salze, besonders Chlorkalium, Chlornatrium, geringe Mengen von Harnstoff, fetten flüchtigen Säuren, theils frei, theils an Alkali gebunden, besonders Buttersäure, dagegen weder Albuminstoffe noch Zucker im normalen Zustande. Nach Einnahme von Benzoësäure soll der Schweiss Hippursäure enthalten; bei Diabetes ist zuweilen Zuckergehalt des Schweisses constatirt. Bei Aufhören der Nierensecretion besonders im urämischen Stadium nach Cholera ist der Schweiss zuweilen so reich an Harnstoff, dass die Körperoberfläche mit Krystallen von Harnstoff bedeckt wird. Albumingehalt scheint noch nie im Schweisse gefunden zu sein; die Ursache der Klebrigkeit gewisser pathotogischer Schweisse ist noch nicht bekannt.

Die von unreiner Haut gesammelten Schweisse können Leucin und Tyrosin neben Baldriansäure und Ammoniak enthalten; die sogenannten „stinkenden Fussschweisse“ sind solche durch

Schmutz, faulendes Epithel und Talgdrüsensecret verunreinigte Flüssigkeiten; die reinen Secrete der Schweissdrüsen enthalten weder Tyrosin und Leucin noch haben sie einen üblen Geruch.

Die Reaction ist im normalen Zustande stets sauer gefunden bei der Untersuchung des frischen Secretes, aber beim Stehen wird dieselbe meist sehr bald neutral oder selbst alkalisch, es enthält dann nachweisbar Ammoniak, welches wohl auf gleiche Weise aus dem Harnstoff durch Gährung entsteht als im Harne; Gelegenheit zur Verunreinigung des Schweisses mit zersetzenden Pilzen und Infusorien ist bei der allein möglichen Methode des Auffangens nur zu reichlich vorhanden.

Daher ist es wichtig, jede zu untersuchende Portion Schweiss sofort nach dem Auffangen mit dem 3fachen Volumen Alkohol zu mischen, um diese Zersetzungen zu vermeiden.

Die sämmtlichen Untersuchungen des Schweisses werden wie die von Transsudaten ausgeführt. Auf Zucker kann man mit TROMMER'scher Probe ohne Weiteres prüfen, da der Schweiss keine Albuminstoffe enthält.

Rothe Färbung der Wäsche, in selteneren Fällen blaue Färbung derselben durch Schweisse sind öfter beobachtet. BIZIO wies in einem Falle Indigo als die Ursache der blauen Färbung nach, vergl. §. 118.

Die Thränen, obwohl der Entstehung nach ein unzweifelhaftes Secret zeichnen sich vor den Transsudaten nur durch reichlicheren Gehalt an Chlornarium aus. Sie sind im normalen und pathologischen Zustande des Auges noch sehr wenig untersucht. Man würde sie in der Weise, wie es für seröse Flüssigkeiten im Allgemeinen angegeben ist, untersuchen müssen.

Untersuchung der Milch und des Colostrum.

Zusammensetzung und Verhalten der Milch im Allgemeinen.

253. Die Milch stellt ein in seinen physikalischen Eigenschaften Jedem bekanntes Secret dar, welches in einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit Körperchen von sehr verschiedener aber stets mikroscopischer Grösse und Kugelform suspendirt enthält, die aus einem bei gewöhnlicher Temperatur nicht völlig flüssigen gelbgefärbten Fette bestehen und von einem feinen membranartigen Ueberzuge von Caseïn überzogen sind. Die Flüssigkeit selbst enthält neben wenig löslichen anorganischen Salzen

reichlich phosphorsauren Kalk; ihre hauptsächlichen festen Bestandtheile sind Caseïn, Albumin, Milchzucker. Ueber das Lactoproteïn vergl. §. 142.

Die Reaction der menschlichen Milch ist stets im normalen Zustande alkalisch, die der Milch von fleischfressenden Thieren scheint stets sauer zu sein, die Reaction der Kuh- und Ziegenmilch ist bald alkalisch, bald neutral, bald sauer, am Häufigsten aber auch alkalisch. Die Reaction verändert sich beim Stehen der Milch unabhängig vom Zutritt der Luft. Wenn die Milch in ein Glasrohr eingeschmolzen und auf 100° erhitzt wird, bleibt sie stets flüssig, so lange sie eingeschlossen ist und ihre Reaction ändert sich nicht. War die Milch nicht gekocht, so bilden sich in ihr fortdauernd aus Milchzucker Milchsäure und daneben etwas Alkohol und Kohlensäure, ihre Reaction wird mehr und mehr sauer und bei bestimmtem Säuregrade gerinnt das Caseïn der Milch zur gallertigen Masse. Dieser Process geht um so schneller vor sich, je höher die Lufttemperatur ist. Die gekochte Milch beginnt beim Stehen an der Luft ihre saure Gährung erst nach einiger Zeit. Die saure Gährung wird coupirt durch Ausfällen der Milch durch überschüssig zugesetzten Alkohol, ebenso hört sie fast ganz auf, wenn etwa 4 pCt. Milchsäure gebildet sind.

Wenn die Milch ruhig steht, steigt ein grosser Theil der Milchkügelchen an die Oberfläche, ohne dass jemals eine völlige Trennung von Flüssigkeit und Milchkügelchen stattfände. Die fettkügelchenreiche Schicht an der Oberfläche, der Rahm, nimmt unter Veränderung des Caseïn und wie es scheint unter geringer Fettbildung Sauerstoff aus der Luft auf und giebt Kohlensäure aus.

Die Ammenmilch und ebenso die Kuhmilch sind beim Beginn der Lactation reich an Albumin und arm an Caseïn, arm an Fett und Milchzucker, in den späteren Perioden der Lactation nimmt Caseïn-, Butter- und Milchzuckergehalt zu, bleibt dann lange Zeit für jedes Thier ziemlich constant, ist nur wenig abhängig von der Nahrung, aber doch bei Fleischfressern durchaus anders als bei Pflanzenfressern. Die Milch der letztern enthält stets ungefähr gleich viel Butter und Caseïn, ein wenig mehr Milchzucker, die Milch der Hunde ist dagegen sehr reich an Fett und Caseïn, sehr arm an Milchzucker; die Milch der Einhufer ist bei Weitem ärmer an Fett als die der Wiederkäuer. Ein geringer Gehalt an Albumin ist in jeder bis jetzt darauf untersuchten Milch durch die ganze Lactation bleibend gefunden.

Die Milch zeigt dieselbe Sonderung in Rahm und an Milch-

kügelchen arme Milch schon beim Verweilen in der Milchdrüse, so dass bei der Kuh die letzten beim Melken gewonnenen Portionen die butterreichsten sind.

Es würde zu weit führen, die verschiedenen physiologischen Verhältnisse der Milch hier ausführlicher zu besprechen; aus dem Gesagten ergeben sich aber schon einige wichtige practische Regeln für die Untersuchung.

1. Handelt es sich darum, die Milch eines Thieres mit Rücksicht auf Nahrung, Constitution u. s. w. zu untersuchen, so ist die Drüse ganz leer zu melken; dasselbe gilt bei Untersuchung der Ammenmilch.

2. Die gewonnene Milch ist vor der Abmessung einzelner Portionen gut umzuschütteln;

3. sie darf nicht lange Zeit bereits gestanden haben, höchstens einige Minuten bis zur Untersuchung.

4. Die Reaction der Milch ist unmittelbar beim Melken zu prüfen.

Qualitative Untersuchung der Milch.

254. Veranlassung zur qualitativen Untersuchung der Milch können die Vermuthungen geben 1, dass die Milch alt und verdorben 2, dass sie verfälscht sei 3, dass ihr pathologisch Stoffe beigemischt seien, die die normale Milch nicht enthält.

Die Milch ändert, wie es im vorigen Paragraph beschrieben ist, beim Stehen ihre Reaction, sie wird saurer und saurer, aber wenn man die Anfangsreaction derselben nicht kennt, kann man auch durch Prüfung der Reaction nicht erfahren in wie weit sie eine Veränderung erlitten hat. Auch die Untersuchung der gebildeten Säure kann keine Entscheidung geben, da sauer reagirende ebengemolkene Milch gleichfalls freier Milchsäure diese Reaction verdankt. Wenn die Milch längere Zeit steht, wird sie so sauer, dass sie deutlich sauer schmeckt, bald aber nachdem dies bemerkbar wird, gerinnt auch das Caseïn und man kann dann nicht zweifeln, dass eine solche Milch alt und verdorben ist. Aber schon vor der spontanen Gerinnung erkennt man die Zunahme der Säure an der Gerinnung der Milch beim Kochen oder beim Einleiten von Kohlensäure. Zwar gerinnt schon frische Milch zuweilen beim Kochen, dies ist im Beginn der Lactation auf einige Zeit der Fall, auch später kommt es öfters vor, ohne dass die Milch deshalb für alle Zwecke zu verwerfen wäre, aber sieht man von diesen Ausnahmefällen ab, so erfährt eine frische Milch beim Kochen keine

Aenderung auch wenn vorher Kohlensäure eingeleitet war. Beim längeren Stehen der Milch und Zunahme des Gehaltes an Milchsäure wird zunächst das Caseïn fällbar durch einen Strom von Kohlensäure durch sie hindurchgeleitet und nachheriges Erhitzen zum Kochen; kurze Zeit darauf wird das Caseïn durch alleiniges Kochen ohne Anwendung der Kohlensäure fällbar, später wird es durch blosses Einleiten von Kohlensäure gefällt und endlich gerinnt die Milch ohne Kochen und ohne Kohlensäureanwendung. Ist beim Kochen der Milch ein Coagulum entstanden, so kann es fraglich sein, ob dies aus Caseïn oder Albumin besteht; enthält es Caseïn, so war die Milch schlecht, besteht es dagegen nur aus Albumin, so liegt einer der oben bezeichneten Fälle vor. Zur Entscheidung dieser Frage versetzt man eine Probe dieser Milch mit einigen Tropfen einer Lösung von phosphorsaurem Natron, so dass jedoch die Reaction der Milch noch sauer bleibt, schüttelt um und erhitzt nun zum Kochen, enthält die Milch viel Albumin, so gerinnt sie auch jetzt bemerkbar, bestand jedoch die früher erhaltene Gerinnung aus Caseïn, so tritt nach Zusatz von phosphorsaurem Natron keine Coagulation beim Kochen ein. Gerinnt eine neutral oder alkalisch reagirende Milch beim Kochen, so kann das Gerinnsel nur aus Albumin bestehen.

Die einzigen wichtigen Verfälschungen, welchen die Kuhmilch im Handel ausgesetzt ist, sind Zusatz von Wasser und Zusatz von kohlensaurem Natron.

Wo das Brunnenwasser gypsreich ist, kann man durch Nachweis der Schwefelsäure in der Milchasche einen Anhaltepunct für den geschehenen Wasserzusatz finden, da die Kuhmilch entweder gar kein schwefelsaures Salz oder nur ganz geringe Spuren davon enthält. Man trocknet zu dieser Untersuchung eine Portion Milch von etwa 50 Ccm., verkohlt, zieht mit Wasser aus u. s. w. wie es für die Untersuchung der Aschen angegeben ist. Die weiteren Untersuchungen der Milch rücksichtlich des Wasserzusatzes siehe unten §. 257. und §. 260. Wenn zur Verhütung der Gerinnung alter Milch vom Milchhändler, wie es in grossen Städten zu geschehen pflegt, Soda zugesetzt ist, lässt sich der Nachweis der Verfälschung der Milch nur in den Fällen liefern, wo der Händler ziemlich viel davon gebraucht hat, da Spuren von kohlensaurem Natron in der Milchasche vorkommen. Zur Untersuchung trocknet man die Milch (etwa 50 Ccm.), verkohlt den Rückstand, extrahirt mit Wasser und beobachtet, ob auf Zusatz von Salzsäure

zum concentrirten Wasserextracte der Kohle lebhaftes Aufbrausen erfolgt.

Die Vorschrift zum Zwecke der Auffindung des kohlensauren Natron mit Alkohol zu fällen, zu filtriren, das Filtrat auf ein kleines Volumen zu verdunsten und dann mit Säure zu prüfen, ob Aufbrausen entsteht, ist unzureichend, wenn nicht sehr grosse Mengen kohlensaures Natron zugesetzt sind.

Von pathologischen qualitativen Aenderungen sind nur das Erscheinen von Harnstoff, Blutfarbstoff, Blut- oder Eiterbeimengung beobachtet.

Auf Harnstoff untersucht man die Milch wie eine seröse Flüssigkeit (vergl. §. 213.). Haematoglobulingehalt und Blutkörperchengehalt erkennt man an der Farbe, letztere noch durch das Mikroscop. Eine Beimengung von Eiter, wenn sie reichlich ist, möchte sich wohl nur mikroscopisch erkennen lassen. Blaue Flecken auf der stehenden Milch sind oft beobachtet; in denselben finden sich Vibrionen und Byssusvegatationen, der färbende Stoff ist noch nicht untersucht.

Bestimmung des spec. Gewichts der Milch.

255. Das spec. Gewicht der Milch ist vielfach als Kennzeichen der Güte der Milch angesehen und die Untersuchung desselben an vielen Orten ein polizeiliches Controlmittel. Trotzdem ist einerseits das gewöhnlich in Anwendung gezogene Verfahren der Prüfung mit dem Aräometer zu verwerfen und andererseits kann auch die sorgfältige Bestimmung des spec. Gewichts mit dem Picnometer keine sichere Entscheidung darüber geben, ob eine Milch gut oder schlecht ist. Es ist allerdings nicht zweifelhaft, dass wenn eine Milch blau durchscheinend erscheint und mit dem Aräometer ein niedriges spec. Gewicht zeigt, diese Milch eine dünne schlechte ist, dagegen wird eine blau durchscheinende Milch von hohem spec. Gewichte vielleicht nicht besser sein, und das bläulich durchscheinende des Ansehens ist also wichtiger als das spec. Gewicht für die Beurtheilung. Ein reichlicher Buttergehalt erniedrigt, reicher Caseïn- und Milchzuckergehalt erhöhen das spec. Gewicht der Milch. Da eben die Bestimmung mit allen durch Einsenkung messenden Instrumenten nicht zu gebrauchen ist, benutzt man das Picnometer für diesen Zweck. Vor seiner Füllung ist natürlich die zu untersuchende Milch gut umzuschütteln und Luftbläschen sind sorgfältig zu vermeiden.

Man könnte glauben, dass man durch das Aräometer das spec.

Gewicht des Milchserum fände, dies ist aber nicht der Fall, oft giebt das Aräometer geringeres spec. Gewicht an als das Picnometer.

Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Milch.

Feste Stoffe. Salze.

256. Kaum für eine andere thierische Flüssigkeit sind so viele verschiedene Untersuchungsmethoden empfohlen und angewendet als für die Milch, es würde daher unmöglich sein, hier ohne übermässige Breite auch nur kurz die einzelnen Methoden zu besprechen und es sollen daher nur die genauesten und die am Schnellsten ausführbaren Methoden ausführlich beschrieben werden.

Die Bestimmung des festen Rückstandes und des Gehaltes der Milch an anorganischen Salzen führt man zweckmässig ganz in der Weise aus, wie es für die serösen Flüssigkeiten §§. 215. und 219. beschrieben ist. Sobald die Milch zu trocknen beginnt, färbt sie sich durch eine geringe Zersetzung des amorph bleibenden Milchzuckers bräunlich: der dadurch entstehende Fehler ist zu unbedeutend, als dass es wichtig wäre, ihn zu vermeiden; trocknet man mit der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man den Rückstand völlig trocken und natürlich ohne Bräunung, aber dies ist viel umständlicher als die obige Methode. Das Aufsaugen der abgemessenen Milch in Sand auf einem Filter und Trocknen darin, wie es v. BAUMHAUER*) empfohlen und angewendet hat, wird schnelles Trocknen gestatten, giebt aber zu voluminöse Massen, wenn man sie verkohlen und veraschen will.

Trockne Rückstände von Milch sind sehr hygroscopisch und daher beim Wägen gut bedeckt zu halten.

20 Ccm. Milch wird etwa das beste Volumen sein zu der Bestimmung des Rückstandes und der Asche.

Bestimmung des Gehaltes der Milch an Milchkügelchen und an Butter. Optische Methoden.

257. Den Grad der Durchsichtigkeit der Milch zur Bestimmung des Gehaltes an Milchkügelchen zu benutzen, versuchte zuerst DONNÉ und gab zur Messung der Dicke der Schicht von Milch, durch welche man eine Kerzenflamme gerade noch erkennen könne,

*) Journ. für pract. Chem. 1861. Bd. 84. T. 145.

ein Instrument, Lactoscop genannnt, an. Neuerdings hat A. VOGEL*) auf dasselbe Princip eine Methode gegründet, die ohne Schwierigkeit schnelle Bestimmung gestattet.

Zu VOGELS Milchprobe sind erforderlich: 1. ein Mischcylinder von mehr als 100 Ccm. Inhalt, an dessen Wandung durch einen Strich das Maass für 100 Ccm. Flüssigkeit angegeben ist, 2. eine in $^1/_5$ Ccm. getheilte, vielleicht 10 Ccm. oder mehr fassende Pipette und 3. ein Gefäss, zusammengesetzt aus 2 planparallelen Glasplatten, die gerade 5 mm. von einander entfernt stehen und sich in einer Messingfassung befinden.

Zur Ausführung dieser Probe giesst man in den Mischcylinder 100 Ccm. klares Brunnenwasser, saugt dann die zu prüfende Milch in die Pipette und lässt bis zum 0-Strich derselben zurückfliessen. Bringt dann 3 Ccm. dieser Milch in die abgemessenen 100 Ccm. Wasser, mischt gut durcheinander und bringt dann eine Probe der Mischung in das Gefäss mit planparallen Wandungen und beobachtet durch dasselbe und die enthaltene verdünnte Milch die Flamme einer Stearinkerze, die in ziemlich dunklem Zimmer sich in mässiger Entfernung (etwa 3 Fuss) vom Beobachter befindet. Ist die Contur der Flamme noch deutlich erkennbar, so giesst man die Flüssigkeit in den Mischcylinder zurück, fügt wieder $^1/_2$ pCt. Milch hinzu, mischt und untersucht wieder in obiger Weise das Bild der Kerzenflamme durch die verdünnte Milchschicht im Glaskästchen und fährt mit dieser Procedur so lange fort, bis die Umrisse der Flamme nicht mehr erkennbar sind. Man addirt dann die zugesetzten Milchportionen und findet nach folgender Tabelle den Fettgehalt der Milch:

1,0 Cm.	Milch	entsprechen	23,43	pCt.	Fett.
1,5	"	"	15,46	"	"
2,0	"	"	11,83	"	"
2,5	"	"	9,51	"	"
3,0	"	"	7,96	"	"
3,5	"	"	6,86	"	"
4,0	"	"	6,03	"	"
4,5	"	"	5,38	"	"
5,0	"	"	4,87	"	"
5,5	"	"	4,45	"	"
6,0	"	"	4,09	"	"
6,5	"	"	3,80	"	"

*) A. VOGEL, Eine neue Milchprobe. Erlangen 1862.

7,0 Ccm.	Milch	entsprechen	3,54	pCt.	Fett.
7,5	„	„	3,32	„	„
8,0	„	„	3,13	„	„
8,5	„	„	2,96	„	„
9,0	„	„	2,80	„	„
9,5	„	„	2,77	„	„
10	„	„	2,55	„	„
11	„	„	2,43	„	„
12	„	„	2,16	„	„
13	„	„	2,01	„	„
14	„	„	1,88	„	„
15	„	„	1,78	„	„
16	„	„	1,68	„	„
17	„	„	1,60	„	„
18	„	„	1,52	„	„
19	„	„	1,45	„	„
20	„	„	1,39	„	„
22	„	„	1,28	„	„
24	„	„	1,19	„	„
26	„	„	1,12	„	„
28	„	„	1,06	„	„
30	„	„	1,00	„	„
35	„	„	0,89	„	„
40	„	„	0,81	„	„
45	„	„	0,74	„	„
50	„	„	0,69	„	„
55	„	„	0,64	„	„
60	„	„	0,61	„	„
70	„	„	0,56	„	„
80	„	„	0,52	„	„
90	„	„	0,48	„	„
100	„	„	0,46	„	„

Für den Fall, dass nur vergleichungsweise der Gehalt einer Milch an Milchkügelchen bestimmt werden soll, ist es wohl zweckmässiger, in folgender Weise diese Probe auszuführen*): Man verdünnt die zu untersuchende Milch nach gutem Umschütteln mit dem 9fachen Volumen Wasser, indem man 10 Ccm. der Milch aus einer Bürette in einen graduirten Cylinder fliessen lässt und Wasser hinzufügt, bis das Volumen der Mischung 100 Ccm. be-

*) Virchow Arch. Bd. 27. S. 394.

trägt. Mit der gut umgeschüttelten Mischung füllt man eine Bürette und lässt in einem der in §. 225. geschilderten und in Fig. 11. abgebildeten Glaskästen 5 oder 10 Ccm. dieser Mischung einfliessen. Man sieht dann durch diese Flüssigkeit nach einer 3 Fuss entfernten Stearinkerzenflamme im mässig dunklen Raume nach der dunklen Seite des Zimmers hingewendet, fügt dann cubiccentimeterweise Wasser hinzu, rührt mit einem Fischbeinstäbchen um und beobachtet durch die Mischung die Flamme, bis man durch die Flüssigkeit die Flamme als blasses leuchtendes Bildchen deutlich erkennt. In 10 Ccm. jener Mischung befindet sich 1 Ccm. Milch, waren nun noch 32 Ccm. Wasser hinzugefügt, bis das Flammenbild erkennbar wurde, so war im Ganzen 1 Ccm. Milch mit 41 Ccm. Wasser verdünnt, um das Flammenbildchen sichtbar zu machen. 2 Ccm. guter Kuhmilch muss mit 73 Ccm. Wasser verdünnt werden, um durch 1 Cm. dicke Schicht eine Kerzenflamme sichtbar werden zu lassen. Abgerahmte Milch giebt häufig bei einem Zusatz von 18 bis 20 Ccm. Wasser bereits so durchsichtige Mischung, dass man durch eine 1 Cm. dicke Schicht dieser Flüssigkeit die Kerzenflamme sieht.

Trotz der von CASSELMANN erhobenen Einwände*), die übrigens die Zuverlässigkeit der Methode nicht berühren, scheint diese schnell ausführbare Untersuchungsmethode zur Prüfung der Güte der Milch für alle Zwecke die beste zu sein.

Bestimmung des Caseïn, des Albumin und des Milchzuckers.

258. Die Ausfällung der Albuminstoffe bietet unüberwindliche Schwierigkeiten, sobald man die Milch nicht verdünnt; fügt man dagegen so viel Wasser hinzu, dass die Milch auf ihr 20faches Volumen verdünnt wird, so ist eine völlige Ausfällung des Caseïn und nachher des Albumin leicht zu erreichen.

Es ist daher zur Bestimmung des Caseïn und Albumin folgendes Verfahren anzuempfehlen und durch mehrere Versuche hin reichend geprüft:

Man lässt von der zu untersuchenden Milch nach Umschütteln aus einer Bürette 20 Ccm. in einen graduirten Cylinder fliessen und verdünnt mit Wasser, bis das Volumen der Mischung 400 Ccm. beträgt, giesst diese verdünnte Milch in ein hinreichend hohes Becherglas aus, fügt unter Umrühren sehr verdünnte Essigsäure

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1864. S. 447.

tropfenweise so lange hinzu, bis sich ein flockiger Niederschlag zu zeigen beginnt, leitet nun durch die Flüssigkeit $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde einen Strom Kohlensäuregas und lässt dann einige Stunden bis Tage bedeckt stehen. Das Caseïn schlägt sich mit der Butter nieder als faserig flockiger Niederschlag, die Flüssigkeit wird klar durchsichtig und leicht filtrirbar. Man sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht aus*), trocknet Filter und Niederschlag bei 110°, lässt über Schwefelsäure erkalten und wägt. Das Gewicht mit 5 multiplicirt giebt den Gehalt von 100 Ccm. Milch an Fett und Caseïn. Die klare abfiltrirte Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, das sich abscheidende Albumin auf gewogenem Filter gesammelt, ausgewaschen, bei 110° getrocknet, gewogen.

Das Volumen der gesammten vom Albumin abfiltrirten Flüssigkeit wird gemessen, dann eine Bürette mit dieser Flüssigkeit gefüllt, mit einer andern Bürette 20 Ccm. FEHLING'sche Kupferlösung in einen hinreichend geräumigen Kolben gebracht, diese Lösung mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und dann cubiccentimeterweise jenes Filtrat aus der verdünnten Milch hinzugefügt unter anhaltendem ganz gelindem Kochen der verdünnten Kupferlösung, bis die blaue Farbe dieser Lösung völlig verschwunden ist, und das ganze Kupfer als Oxydul sich im Niederschlage befindet. Man liest dann ab, wie viel von der verdünnten, von Fetten und Albuminstoffen befreiten Milch erforderlich war, um das Kupferoxyd aus 20 Ccm. FEHLING'scher Lösung zu reduciren. Da nun 0,134 grm. Milchzucker erforderlich sind, um 20 Ccm. der FEHLING'schen Lösung zu reduciren, so enthält die verbrauchte Quantität der verdünnten Milch also 0,134 grm. Milchzucker und es ist nun leicht zu berechnen, wie gross der Procentgehalt der Milch selbst an Milchzucker ist. Wenn z. B. 82 Ccm. der verdünnten Milch verbraucht waren, um das Kupfer in 20 Ccm. der FEHLING'schen Lösung auszufällen, wenn ferner das gesammte Filtrat nach Ausfällung des Albumin 550 Ccm. betrug und von diesem jene 82 Ccm. entnommen waren, so ergiebt sich, dass diese 550 Ccm. Flüssigkeit 0,9 grm. Milchzucker ent-

*) Wenn man die Fette in diesem Niederschlage besonders bestimmen will, so wäscht man denselben auf dem Filter jetzt zuerst mit Alkohol und Aether sorgfältig aus, sammelt die Filtrate in einem Becherglase, verdunstet Aether und Alkohol auf dem Wasserbade trocknet und wägt den Rückstand; doch wäre noch zu prüfen, ob es gelingt, die Fette unter diesen Verhältnissen dem Niederschlage völlig zu entziehen.

hielten, und da diese Quantität den Gehalt von 20 Ccm. unverdünnter Milch ausmacht, so würde die Milch 4,5 grm. Milchzucker in 100 Ccm. enthalten. Die Ausführung dieser Titrirung ist natürlich ganz übereinstimmend mit der gleichen Bestimmung im Harne (vergl. §. 202.), nur erfordert 1 Ccm. FEHLING'scher Lösung 0,0067 grm. Milchzucker statt 0,005 grm. Harnzucker zur Reduction, die Berechnung ist somit für beide ein Wenig verschieden.

Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.

259. Man lässt von der gut umgeschüttelten Milch 20 Ccm. in eine durch eingeriebenen Glasstopfen gut verschliessbare Flasche aus Bürette oder Pipette einfliessen, fügt etwa die gleiche Menge nicht zu schwacher Natron- oder Kalilauge dann 50 bis 100 Ccm. Aether hinzu, verschliesst die Flasche, schüttelt gut um und lässt dann etwa $^1/_2$ Stunde stehen. Die ätherische Fettlösung wird klar abgegossen oder abgehoben und in einen trocknen Glaskolben gebracht, auf die alkalisch gemachte Milch eine neue Portion Aether aufgegossen, mässig umgeschüttelt und nach einiger Zeit in den Kolben abgegossen, von Neuem die alkalische Flüssigkeit mit Aether gewaschen u. s. w. bis der Aether offenbar keine Spuren von Fett mehr aufnimmt. Die gesammelte völlig klare, von der wässrigen Lösung vollkommen freie ätherische Flüssigkeit wird dann bei guter Kühlung mit Eiswasser der Destillation unterworfen, um den Aether wieder zu gewinnen.

Die rückständige Flüssigkeit giesst man dann in ein gewogenes Becherglas aus, spült mit mehreren kleinen Portionen Aether mittelst der Spritzflasche den Kolben und besonders den Rand des Halses gut ab, bringt diese Waschflüssigkeit gleichfalls in das Becherglas, verdunstet die ätherische Lösung auf dem Wasserbade, erhitzt dann im Luftbade auf 110°, lässt erkalten und wägt.

Will man den Aether nicht wieder gewinnen, so kann man natürlich auch das Aetherextract der mit Lauge versetzten Milch in ein hohes Becherglas abgiessen, auf warmem Wasserbade verdunsten, im Luftbade bei 110° trocknen und wägen.

Diese Methode, welche bei sorgfältiger Ausführung sehr genaue Resultate giebt, ist wegen des geringen Zeitaufwandes, den sie erfordert, der viel umständlicheren in §. 261. zu beschreibenden vorzuziehen. Sehr vorsichtiges Operiren erfordern alle Aetherextracte, wenn nicht grosse Verluste eintreten sollen.

Bestimmung des Milchzuckergehaltes der Milch durch Circumpolarisation.

260. Ein Probirglas von etwa 20 Ccm. Inhalt füllt man zweimal vollkommen mit der zu untersuchenden Milch und schüttet sie in einen Kolben von etwa 100 Ccm. Inhalt, füllt dasselbe Probirglas dann einmal mit einer Lösung von Bleizucker von mittlerer Concentration, giesst sie zur Milch im Kolben, schüttelt um und erhitzt über kleiner Flamme zum Kochen. Um das Verdunsten vom Wasser zu vermeiden, verstopft man den Kolben mit einem Korke, in dessen Bohrung sich ein an beiden Enden offenes Glasrohr befindet. Nach dem Aufkochen der Flüssigkeit lässt man dieselbe völlig erkalten und filtrirt dann bei bedecktem Trichter in ein Cylinderglas. Das Filtrat ist, wenn die Milch frisch war, stets klar durchsichtig, sehr schwach gelblich gefärbt. War die Milch zu sauer, so neutralisirt man sie vor dem Zusatz des essigsauren Bleies mit einigen Tropfen kohlensauren Natron. Das erhaltene Filtrat wird im VENTZKE'schen oder MITSCHERLICH'schen Apparate auf den Grad der Circumpolarisation untersucht in einer 0,1 m. oder 0,2 m. langen Röhre. Die Untersuchung wird in derselben Weise ausgeführt wie die Bestimmung des Harnzuckergehaltes im Harne vergl. §. 201. Hat man dann mit einem jener Apparate die Drehung bestimmt, so giebt die am VENTZKE'schen Apparate für 0,1 m. Länge der Flüssigkeitsschicht abgelesene Drehung multiplicirt mit 1,44 den Gehalt der Milch an Milchzucker. Die Milch war nämlich auf $^3/_2$ Vol. durch die Bleilösung verdünnt worden, die beobachtete Drehung multiplicirt mit $^3/_2$ würde also die Drehung geben, welche in 0,1 m. Dicke der Schicht von der Milch selbst ausgeübt wäre, wenn sie durchsichtig wäre. Da nun ferner 9,61 grm. Milchzucker in 100 Ccm. Lösung ebenso starke Drehung bewirken als 10 grm. Harnzucker in 100 Ccm. Lösung, so ist die für die Milch gefundene Drehung noch mit $\frac{9,61}{10}$ zu multipliciren, um den Gehalt an Milchzucker in der Milch zu finden. Statt dieser doppelten Rechnung kann man die in obiger Weise gefundene Drehung eben gleich mit $\left(\frac{3}{2} \cdot \frac{9,6}{10} = \right)$ 1,44 multipliciren, um den Gehalt der Milch an Milchzucker zu erhalten.

Die bei der Untersuchung im MITSCHERLICH'schen Instrumente (vergl. §. 20.) gefundene Drehung bei 0,2 m. Länge der Flüssigkeitsschicht im Beobachtungsrohre multiplicirt mit 0,89 giebt

in Grammen den Gehalt der untersuchten filtrirten Mischung an Milchzucker, und den Gehalt der Milch selbst an Milchzucker erhält man durch Multiplication der beobachteten Drehung (bei 0,2 m. Länge des Beobachtungsrohrs) mit der Zahl 1,335.

Wenn eine in der beschriebenen Weise mit Bleizuckerlösung versetzte, gekochte und filtrirte Milch z. B. ein Filtrat liefert, welches im VENTZKE'schen Instrumente + 6,2 Scalentheile, im MITSCHERLICH'schen + $3^0,4$ Drehung bei 0,2 m. Länge der Beobachtungsröhre giebt, so enthält die Milch nach der ersten Bestimmung $\frac{6,2}{2} . 1,44 = 4,46$ grm., nach der andern $3,4 . 1,335 = 4,54$ grm. Milchzucker in 100 Ccm. Milch.

Bestimmung des festen Rückstandes, der Albuminstoffe und der unlöslichen Salze, des Alkoholextractes und der Fette der Milch. Methode von HAIDLEN.

261. Reiner gebrannter Gips wird mit viel Wasser angerührt, auf dem Filter gesammelt, bei 105^0 bis 110^0 (nicht höher) getrocknet und fein gerieben, 15 bis 20 Ccm. Milch werden darauf in eine (nebst Uhrglas als Deckel) gewogene kleine Porcellanschale abgemessen oder darin gewogen, dann mit einer genau abgewogenen Quantität des getrockneten Gypses (etwa 1 bis 3 grm.) gemengt über einer kleinen Flamme zum Sieden erhitzt, auf dem Wasserbade oder im Luftbade bei 105^0 bis 110^0 oder besser mit der Luftpumpe über Schwefelsäure zur völligen Trockne gebracht und der Rückstand gewogen. Das Gewicht des Rückstandes der Milch ergiebt sich dann durch Subtraction des Gypsgewichtes, das zugemengt war, vom erhaltenen Gewichte des trocknen Rückstandes.

Man zerreibt dann in einer Reibschale die trockne Masse, bringt sie in ein trocknes nebst Stopfen gewogenes Kölbchen, schüttet eine Quantität Aether auf das Pulver, verschliesst das Kölbchen, schüttelt um und lässt einige Zeit stehen, filtrirt dann durch ein gewogenes Filter, indem man das ungelöst gebliebene Pulver möglichst im Kolben zurücklässt. Man wiederholt das Ausziehen und Nachwaschen mit Portionen von Aether so lange, bis einige Tropfen des filtrirten Aethers auf einem Uhrglase verdunstet keinen merklichen Rückstand mehr lassen und wäscht dann auch das Filter, besonders dessen Rand noch mit Aether aus. Man trocknet darauf Kolben, Pulver und Filter im Luftbade oder mit-

telst der Luftpumpe und wägt (das Filter gut eingeschlossen vergl. §. 7.), giesst starken Alkohol auf das Pulver im Kölbchen, erhitzt zum schwachen Kochen, filtrirt durch dasselbe Filter, durch welches das Aetherextract filtrirt war und wäscht mit neuen Portionen Alkohol Pulver und Filter, zuletzt das Filter allein mit der Spritzflasche, trocknet dann abermals Kölbchen, Filter und Rückstand in obiger Weise und wägt.

Das Aether- sowie das Alkoholextract verdunstet man dann gesondert auf dem Wasserbade, endlich im Luftbade bei 110^0 zur völligen Trockne, wägt den Rückstand. Endlich bringt man den Alkoholextractrückstand mit etwas Wasser in eine gewogene kleine Porcellanschale, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, verascht die trockne Masse bei mässiger Hitze und wägt die Asche.

Der Verdampfungsrückstand der Milch mit dem beigemengten Gyps war gewogen vor und nach der Extraction mit Aether, ebenso endlich nach der Extraction mit Alkohol; es ist nun einleuchtend, dass die Differenzen der Gewichte dieser Rückstände die Gewichte derjenigen Stoffe darstellen, welche durch Alkohol und vorher durch Aether ausgezogen waren. Da man nun durch Verdunsten des Aether- und des Alkoholauszuges und Wägen des Rückstandes noch einmal diese Gewichte bestimmt, hat man hierdurch eine Controle für die Richtigkeit der indirecten Bestimmung. Das Aetherextract enthält nur die Fette der Milch, das Alkoholextract Salze und im Wesentlichen Milchzucker; verascht man den Alkoholauszugsrückstand, wägt die Asche und zieht ihr Gewicht vom Gewichte des Alkoholextractrückstandes ab, so erhält man als Rest einen ungefähren Ausdruck des Gewichtes von Milchzucker in der untersuchten Quantität Milch.

Hat man in einer anderen Portion Milch den Salzgehalt derselben nach §. 163. ermittelt, so kann man durch Subtraction der durch Alkohol gelösten Salze von der Summe der Salze in einer bestimmten Milchportion das Gewicht der Salze ermitteln, welche neben Albumin, Caseïn und Gyps sich in den in Alkohol und Aether unlöslichen Stoffen befanden, und subtrahirt man dann diesen Rest sowie das Gewicht des Gypses von dem summarischen Gewichte von Caseïn, Albumin, Gyps, Salzen, so erhält man das Gewicht von Caseïn + Albumin.

Diese allerdings sehr umständliche Methode, die auch sehr vorsichtiges Arbeiten und anhaltendes Trocknen verlangt, liefert für die Bestimmung der Fette genaue Resultate; da aber Milchzucker in Alkohol sehr schwer löslich ist, sind grosse Mengen heissen

Alkohols zur Extraction des Milchzuckers erforderlich und die Milchzuckerbestimmung ist auch deshalb nicht genau, weil der Alkohol auch andere Stoffe z. B. milchsaure Salze auszieht.

Untersuchung des Secrets der Talgdrüsen der Haut besonders des Smegma.

Die Secrete der Talgdrüsen, die sich in der Haut des Menschen und fast aller Wirbelthiere finden, sind im microscopischen Ansehen der Milch sehr ähnlich, enthalten stets Fette und Albuminate, soweit sie untersucht sind, aber keinen Zucker. Im Smegma praeputii wurden von Lutz*) in 1000 Gewichtstheilen 120 Gewichstheile Caseïn neben 2 Theilen Albumin, 405 Theilen Fett und 87 Theilen einer dem Leim ähnlichen Substanz gefunden. Bestimmte Methoden zur Untersuchung lassen sich für diese noch so wenig bekannten Secrete nicht geben, im Ganzen würde man die zur Untersuchung der Milch angegebenen Methoden benutzen können, besonders zur Trennung des Caseïn und des Fettes von den übrigen Stoffen.

Untersuchung des Sperma.

262. Die Untersuchung des menschlichen und thierischen Samens, welche ebenso wie die Blutanalyse zwischen Blutkörperchen und Plasma zwischen Spermatozöen und Flüssigkeit des Sperma unterscheiden müsste, ist noch nicht bis zu einer Trennung beider Bestandtheile dieses Secretes gekommen. Das Sperma ist reich an anorganischen Salzen insbesondere reich an phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia und man findet daher im Sperma der Leichen sehr reichlich Krystalle von phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak. Im Uebrigen enthält das Sperma einen Albuminstoff, Spermatin genannt, der in seinen Reactionen so sehr mit dem Caseïn übereinstimmt, dass eine bestimmte Trennung nicht zu machen ist. Die Spermatozoën enthalten offenbar reichlich Protagon, ihre Membranen werden von Reagentien schwer angegriffen, nur in Kalilauge lösen sie sich beim Erwärmen leicht.

Ueber die Ursache der Zähflüssigkeit, des Geruches und der leichten Zersetzlichkeit des Sperma lässt sich nichts Näheres angeben.

Untersuchung des Eiters.

263. Obwohl der Eiter meist eine ziemlich breiige Consistenz hat, lässt er sich doch gewöhnlich durch Filtration, die freilich sehr langsam erfolgt, in ein klares gelbliches Serum und die auf dem Filter bleibenden Eiterkörperchen trennen. In dem Eiter-

*) Journ. de pharm. et de chim. 3. Ser. T. 38. S. 176. 1860.

serum findet sich neben viel Serumalbumin ein durch ein Wenig Essigsäure und viel Wasser fällbarer Albuminstoff, der sich gegen sehr verdünnte Salzsäure und gegen Chlornatriumlösung wie Myosin oder fibrinbildende Substanz verhält.

In den Extractivstoffen des Eiters sind Leucin, Harnstoff, Zucker aufgefunden. Die Untersuchung des Eiterserum wird in jeder Hinsicht wie die einer serösen Flüssigkeit ausgeführt. Hinsichtlich der Untersuchung auf den häufig vorkommenden blauen Farbstoff des Eiters, die Chlorrodinsäure, das Glutin und Chondrin, welche hier und da im Eiter gefunden sind, ist in der dritten Abtheilung in den §§. 119. 132. 133. 161. bereits das Wichtigere angegeben.

Die Eiterkörperchen enthalten verschiedene Fette, Cholesterin und Protagon neben nicht hinreichend untersuchten Albuminstoffen. Wenn man abfiltrirte Eiterkörperchen mit Wasser abwäscht, den Rückstand mit etwas 10 procentiger Kochsalzlösung behandelt, so erhält man eine trübe, dickschleimige Masse; filtrirt man dieselbe, so geht eine schwach opalisirende Flüssigkeit hindurch, welche mit destillirtem Wasser einen Niederschlag von den Eigenschaften des Myosins giebt. Dass der Eiter von Phosphornecrose besonders reich an Phosphor (in welcher Verbindung?) sei, wie angegeben wird, dürfte wohl noch sehr zweifelhaft erscheinen.

Untersuchung der Flüssigkeiten des Hühnereies.

264. Den Inhalt des Hühnereies kann man mechanisch ziemlich vollkommen in Eiereiweiss und Dotter trennen. Das durchsichtige gallertige Hühnereiweiss lässt sich, wenn man es durch ein Tuch gepresst hat, unverdünnt gut filtriren und das Filtrat wird durch Zusatz von Wasser nicht, durch Zusatz von Wasser und ein Wenig Essigsäure nur wenig getrübt; durch Schütteln mit Aether entsteht reichlicher weisser Niederschlag. In den §§. 138. und 140. sind bereits die Gründe entwickelt, welche das Eieralbumin als einen von den anderen Albuminstoffen verschiedenen Körper erscheinen lassen. Das Eiereiweiss hat eine deutlich alkalische Reaction, steht es an der Luft in dünnen Schichten oder filtrirt man es durch Papier, so bräunt es sich, indem wahrscheinlich die geringe Menge Zucker, die es enthält, zum Theil zerfällt; filtrirt man Eieralbumin in einer Kohlensäure- oder Leuchtgasatmosphäre, so bleibt es schwach gelblich gefärbt. Der Zuckergehalt lässt sich im Eiereiweiss wie in einer serösen Flüssigkeit untersuchen.

Leitet man einen Strom Kohlensäure durch Eiereiweiss, so bilden sich einzelne Fasern und Häutchen, die jedoch der Menge nach unbedeutend bleiben.

Die Dottermasse in einer Flasche mit Aether geschüttelt giebt an diesen ihren Gehalt an Fett und gelben Farbstoff ab, der farblose milchige Rückstand mit einer Mischung von 1 Volumen concentrirter Kochsalzlösung und 2 Volumen Wasser behandelt und aufs Filter gebracht, lässt eine schwach opalescirende Flüssigkeit filtriren, die in viel Wasser getropft einen weissen reichlichen Niederschlag giebt, dieser Niederschlag ist in Kochsalzlösung wieder leicht löslich, auch in einem Gemisch von 1 Theil Salzsäure in 1 Liter Wasser ist er gut löslich; so ähnlich hiernach dieser Körper dem Myosin ist, unterscheidet er sich doch durch Nichtfällbarkeit durch gepulvertes Kochsalz bis zur Sättigung in die Lösung eingetragen.

Das durch Aether aus den Dotter ausziehbare gelbe Fett enthält viel Cholesterin, Protagon und im Uebrigen die gewöhnlichen Fette Oleïn, Palmitin. Die allgemein angegebenen Bestandtheile: Glycerinphosphorsäure, Cerebrin, Cerebrinsäure, Lecithin sind Zersetzungsproducte des Protagon.

Die Reaction der Dotterflüssigkeit ist stets alkalisch wie die des Eiweiss, die Ausfällung der Eiweissstoffe gelingt daher erst nach Neutralisation mit Essigsäure oder Kohlensäure vollständig durch Wasser.

Von Stoffen, welche nicht in Aether aber in Alkohol löslich sind, ist im Dotter nur Zucker mit Sicherheit aufgefunden. Er wird wie in einer serösen Flüssigkeit nachgewiesen vergl. §. 213.

Die Uterinmilch von Wiederkäuern ist noch wenig untersucht GAMGEL *) fand darin 6 bis 10 pCt. gewöhnliches Albumin 1 pCt. Fett 0,4 bis 0,8 pCt. Asche. Diese Flüssigkeit wäre wie eine seröse Flüssigkeit zu untersuchen. Sie zersetzt sich leicht und verwandelt dann ihre alkalische Reaction in saure.

Untersuchung des Darminhalts und der Fäces.

265. Das Gemenge von Speisen und Secreten des Darmcanals, welches als Speisebrei im Dünndarm eine dünnbreiige bis flüssige Consistenz besitzt und im Wesentlichen die unzersetzten Bestandtheile der Secrete, emulsionirtes Fett, Zucker, Peptone und unverdaute Albuminstoffe und andere Theile der Speisen enthält, soll im Verlaufe durch den Dünndarm noch ein Secret der kleinen

*) Med. Centralbl. 1864. S. 150.

Drüschen der Dünndarmschleimhaut erhalten, welches Darmsaft benannt,, aber von Niemand als besondere Flüssigkeit gesehen ist. Die Versuche, dieses Secret durch Abschnürung mittelst Streichen entleerter Darmschlingen zu erhalten, haben nur pathologische Flüssigkeiten, Transsudate, erzeugt, deren Untersuchung nur insofern etwas Besonderes ergeben hat, als es sich zeigte, dass sie zum Theil noch Eiweiss zu verändern oder zu verdauen im Stande waren; bis man das Statthaben der Secretion der Darmschleimhaut wirklich nachgewiesen hat, müssen alle derartige Versuche ohne sichere Ergebnisse bleiben. Die Reaction des Speichelbreies zeigt die grösste Verschiedenheit, oft ist sie im Innern des Darmes sauer, an den Wandungen alkalisch, zuweilen sauer vom Magen bis zum After, meist im untern Theil des Dünndarms alkalisch, im obern sauer.

Im Dickdarm wird die Consistenz der Massen durch Resorption der wässrigen Lösungen aus denselben fester, die Reaction im normalen Zustande sauer, die Albuminstoffe, Zucker, emulsionirte Fette verschwinden aus dem Dickdarminhalte beim Hinabrücken, es verlassen in den Fäces die unverdaulichen sehnigen Reste des genossenen Fleisches und Knochenmehls bei Fleischfressern, die Cellulose und Harze der Nahrung bei Pflanzenfressern gemengt mit Schleim, abgestossenem Epithel, Gallenfarbstoffe, Cholesterin*), Reste der Gallensäuren, Kalkseifen, freien fetten Säuren, phosphorsauren und schwefelsauren Erden den Darmcanal.

Das Meconium enthält mit vielleicht etwas Beimengung von Vernix caseosa Gallenreste, Schleim und Epithel des Darmcanals. Gallenfarbstoff von grüner Farbe, Cholesterin und Spuren von Gallensäuren können durch Alkohol daraus extrahirt werden. Dampft man das Alkoholextract mit kohlensaurem Natron zur Trockne ein und zieht den Rückstand zunächst mit Aether, dann mit Alkohol aus, so erhält man beim Verdunsten des Aetherauszugs Cholesterin in strahligen, beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in blättrigen Krystallen. Der Alkoholauszug, durch Verdunsten von Alkohol befreit, giebt alle für die Gallensäure characteristischen Reactionen vergl. §§. 77. und 78.

Bei Milchnahrung gehen oft Reste unverdauter Milchklumpen (Caseïn und etwas Fett) in die Fäces über, nicht allein bei Kindern, sondern oft auch bei Erwachsenen. In Wasser werden diese

*) Die Angabe von A. Flint, die Fäces enthalten ein modificirtes Cholesterin, das er Stercorin nennt, beruht auf einem Irrthum.

Massen nur etwas weicher, in Wasser, welches im Liter 1 grm. Salzsäure enthält, lösen sie sich auf unter Hinterlassung des Fettes als Trübung; in Essigsäure lösen sie sich unter Quellung sehr langsam und die Flüssigkeit bleibt trübe, auch wenn das Fett vorher durch Aether entfernt war.

Die normale Färbung der Fäces von Säuglingen ist eine hellbraune durch Gallenfarbstoff bedingt, häufig geht diese Färbung schon bei geringen Digestionsstörungen in Grün über; die Ursache dieser Veränderung ist noch nicht ermittelt.

Ausser der häufigen Beimengung von Blut oder Eiter finden sich in Krankheiten oft folgende Stoffe als pathologische Beimengungen: Albumin, Harnstoff, Hämatin, eine bedeutende Vermehrung erfahren häufig pathologisch die löslichen Salze besonders Chlornatrium, Gallenfarbstoff, der unverändert in den Fäcalstoffen der erwachsenen Menschen nicht vorhanden zu sein scheint, aber bei allen Diarrhöen sich reichlich in den Dejectionen findet, wenn sie nicht excessiv werden oder die Gallenausscheidung stockt wie in der Cholera, endlich Gallensäuren, die auch nur bei Diarrhöen reichlich in die Fäces gelangen. Alloxan glaubt LIEBIG einmal in den Excrementen pathologisch gefunden zu haben. Hämatin ist ein häufiger Bestandtheil der Fäces, stammt bei gesundem Darme aus der Nahrung (Blut des Fleisches), tritt aber auch stets in den Fäces auf, wenn eine Blutung in irgend einer Stelle des Darmes mit Ausnahme des untern Theils vom Dickdarm statt fand und die Functionen des Darmes nicht völlig gestört sind, wie bei der Cholera, wo die Blutkörperchen in den Dejectionen unverändert erscheinen.

266. Die Untersuchung normaler Fäces gelingt am Besten durch Zerreiben derselben mit viel Alkohol, Filtriren, Extrahiren des Rückstandes mit Aether, Zusatz von Salzsäure zum Rückstand und nochmaliges Extrahiren mit Aether. Das Alkoholextract enthält Gallenfarbstoff, fette Säure frei oder an Ammoniak oder fixes Alkali gebunden, Gallensäuren, etwas Cholesterin, Fett und Salze. Das erste Aetherextract nimmt die letzen Reste der Fette fort, das Aetherextract nach Salzsäurezusatz nimmt die fetten Säuren, nämlich Palmitinsäure und Stearinsäure, die an Kalk gebunden waren, auf. Die Trennung dieser einzelnen Soffe von einander ist in der dritten Abtheilung bei der Beschreibung der Methoden des Nachweises und der Darstellung dieser Körper bereits angegeben.

Eine quantitative Bestimmung der Fette in den thonigen grauen Excrementen Icterischer wird am Besten wohl in der Weise vorgenommen, dass die abgewogene Portion der Fäces zunächst mit einer Mischung von Alkohol und Aether dann mit Aether und Salzsäure ausgezogen und mit Aether nachgewaschen wird.

Die Auszüge werden mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser und Aether in eine Flasche gebracht und geschüttelt, nach hinreichendem Stehen die ätherische Lösung abgehoben, durch eine neue Portion Aether ersetzt, diese nach Schütteln und Stehen wieder abgehoben u. s. w., solange der Aether noch etwas aufnimmt. Die vereinigten Aetherlösungen werden im gewogenen Becherglase zur Trockne verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet gewogen. Will man die durch Natron gebundenen fetten Säuren gleichfalls bestimmen, so fügt man Salzsäure im Ueberschuss zu, extrahirt wieder in der angegebenen Weise mit Aether, verdunstet die Aetherauszüge trocknet und wägt.

Da im ersten Aetherauszuge auch Cholesterin enthalten sein kann, muss durch Circumpolarisation oder auf andere Weise auf dasselbe geprüft werden.

Albumin findet sich in den Fäces nur bei Diarrhöen. Zur Untersuchung darauf wird der Stuhlgang durch ein Faltenfilter filtrirt und das Filtrat durch Kochen, Zusatz von Salpetersäure etc. vergl. §. 135. geprüft.

Auf Harnstoff, der besonders in Cholerastuhlgängen reichlich enthalten ist, untersucht man die Fäces, wie es für harnstoffarme Flüssigkeiten in §. 97. beschrieben ist, am Besten, nachdem man die mit Essigsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen verdunstet hat.

Zur Untersuchung auf Haematin zieht man die Fäces mit kaltem Alkohol aus und kocht den Rückstand mit Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure, der filtrirte saure alkoholische Auszug wird auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade verdunstet, im Spectrum untersucht vergl. §. 129., dann mit Ammoniak übersättigt, entstehende Niederschläge abfiltrirt, die Lösung zur Trockne verdunstet, mit verdünnter Salpetersäure der Rückstand gewaschen. Da jetzt ziemlich reines Haematin zurückbleiben muss, so wird sowohl die Spectraluntersuchung der ammoniakalischen Lösung des Rückstandes als auch der Eisengehalt

(Zurücklassung von Eisenoxyd beim Veraschen) keinen Zweifel über die Anwesenheit des Haematin lassen.

Farbstoffe, welche aus den Speisen in die Fäces übergehen, können diesen Nachweis des Haematins nicht erheblich erschweren. Die fast schwarzen Fäces, welche Hunde bei Fleischkost zu liefern pflegen, enthalten stets reichlich Haematin.

Ueber das Excretin und die Excretolinsäure MARCETS ist in §. 161. bereits genügend gehandelt. Sowohl bei Menschen als auch bei Pflanzenfressern finden sich häufig Incrustationen von Speiseresten mit anorganischen Salzen, Concretionen von Haaren, harzigen Massen und Fasern der genossenen Stengel und Blätter und kleinere oder grössere Darmsteine, bei Pferden bis über 10 Pfund von Gewicht. Diese Darmsteine und Incrustationen bestehen fast ausschliesslich aus phosphorsaurer Magnesia PO_8Mg_3 oder phosphorsaurer Magnesia-Ammoniak $PO_8Mg_2NH_4 + 12HO$; an menschlichen Darmsteinen sieht man zuweilen*) grosse wohl ausgebildete Krystalle des letztern Salzes. Die aus phosphorsaurer Magnesia gebildeten Darmsteine von Pferden enthalten nur Spuren von Kalkphosphat. Man untersucht die Darmsteine und Incrustationen wie die Harnsteine vergl. §§. 207. bis 209.; natürlich ist die Prüfung auf Harnsäure, Cystin, Xanthin überflüssig.

Abscheidungen von blauen Vivianitkörnchen im Darminhalte von Leichen ist zuweilen beobachtet.

Die Concremente, welche unter dem Namen ächter Bezoare sehr selten aus Persien nach Europa gekommen sind und von denen angegeben wird, dass sie Darmsteine der Antilope Dories und Capra aegagrus seien, bestehen ganz aus Lithofellinsäure neben Spuren von grünem Farbstoff, wohl Gallenfarbstoff, und etwas Schleim. Sie sind olivenfarbig, concentrisch geschichtet, wachsglänzend auf dem Bruch, in heissem Alkohol leicht löslich; ihre Untersuchung siehe bei Lithofellinsäure §. 78.

*) Ein schöner Fall von VIRCHOW beschrieben und abgebildet in VIRCHOW's Arch. Bd. 20. S. 403. 1860.

VI. Untersuchung der Organe und Gewebe.

Knochen, Zahnsubstanzen und Verkalkungen.

Nachweis und Bestimmung der organischen Bestandtheile.

267. Da Knochen und Zahnsubstanzen, sowie die Verkalkungen, die sich in verschiedenen Organen pathologisch bilden können, stets Phosphorsäure, Kohlensäure, Kalk und Magnesia, Knochen und Zahnsubstanzen mit Ausnahme des Schmelzes auch stets leimgebendes Gewebe enthalten, wäre es überflüssig, mit Rücksicht auf diese Stoffe eine qualitative Untersuchung dieser Körper anzustellen. Zweifelt man jedoch, ob man es mit einer Verkalkung oder Verknöcherung zu thun hat, ist insbesondere das mikroskopische Kennzeichen der Knochen, die Knochenkörperchen, nicht deutlich nachzuweisen, so würde wenigstens die Untersuchung auf leimgebendes Gewebe nicht überflüssig sein.

Zur Untersuchung auf leimgebendes Gewebe in Knochen oder verkalkten Stücken von Organen reinigt man dieselben zunächst möglichst sorgfältig von den umgebenden Gewebstheilen, zerstösst ein Stück zu grobem Pulver, zieht dasselbe mit Alkohol und Aether aus, um Fette zu entfernen, und giesst dann verdünnte Salzsäure auf. Man erkennt nach einiger Zeit am Ansehen der Masse leicht, ob die Kalksalze völlig ausgezogen sind, und wäscht dann mit oft gewechselten Portionen Wasser den Rückstand so lange aus, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt. Die auf diese Weise von Fetten und Kalksalzen völlig befreite Substanz wird dann mit Wasser in einen Kolben einige Zeit im Kochen erhalten oder noch besser in ein Glasrohr eingeschmolzen und etwa 24 Stunden im Wasserbade bei 100° digerirt. Man filtrirt dann kochendheiss die Lösung durch ein Faltenfilter, wäscht mit kochendem Wasser aus, concentrirt das Filtrat im Wasserbade und lässt einige Stunden kalt stehen. Enthielt die verkalkte Masse u. dergl. leimgebendes Gewebe, so wird das concentrirte Filtrat nach dem Erkalten zur steifen Gallert gestehen und die Gallert, in heissem Wasser gelöst, die in §. 133. beschriebenen Reactionen des Glutins geben. Beimengung von Chondrin wird nach §. 119. leicht zu erkennen sein.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an leimgebendem Gewebe in Knochen u. s. w. verfährt man mit der gereinigten, insbesondere von Periost sorgfältig getrennten,

zertossenen und bei 100° getrocknet gewogenen Massen in gleicher Weise, verdunstet dann das Leim enthaltende Filtrat zur Trockne, trocknet im Luftbade bei 110° und wägt.

Die Bestimmung des Fettgehaltes besteht in einer einfachen Extraction einer getrocknet gewogenen Portion des Knochenpulvers mit Aether, Filtration, Auswaschen mit Aether, Verdunsten des Aetherauszugs, Trocknen des Fettrückstandes und Wägen desselben.

Die anorganischen Bestandtheile der Knochen, Zähne und Verkalkungen.

268. Ausser Phosphorsäure, Kohlensäure, Kalk und Magnesia finden sich in Knochen und Zähnen noch Spuren von Eisenoxyd, Fluor, Chlor, und die beiden letzten Stoffe erfordern eine kleine Abweichung von dem Gange der Analyse der Aschen, die sich im Uebrigen auf die Knochen ohne Weiteres anwenden lässt.

Knochenstücke oder Zahnsubstanz, welche auf ihre anorganischen Bestandtheile untersucht werden sollen, sind nach möglichster Reinigung zum Pulver zerstossen zunächst durch Waschen mit Wasser dann mit Alkohol und Aether von löslichen Salzen und Fetten möglichst zu befreien.

1. Man behandelt dann einen Theil der Substanz mit verdünnter reiner Salpetersäure und erkennt am Aussehen des Knochenpulvers, ob völlige Lösung der Kalksalze stattgefunden hat, dann filtrirt man ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und fällt im Filtrate das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd. Die Quantität Chlor, die sich findet, kann nur unbedeutend sein, will man es quantitativ bestimmen, so erhitzt man die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, filtrirt durch ein kleines Filter, sammelt darauf den Niederschlag, wäscht mit Wasser aus, trocknet, glüht u. s. w. wie es in §. 168. angegeben ist.

2. Ueber den Nachweis des Fluor ist in §. 51. das Nöthige angegeben. Die organischen Substanzen sind aus den Knochen durch Veraschen zu entfernen, ehe mit Schwefelsäure im Platintiegel versetzt und auf Fluor geprüft wird.

3. Zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes der Knochen wird eine bei 110° getrocknete und gewogene Portion des Knochenpulvers und dergl. in der Weise behandelt, wie es in §. 176. für Aschen beschrieben ist. Es ist zweckmässig, etwa 5 grm. oder noch mehr zu dieser Bestimmung zu verwenden. Es ist da-

bei nicht zu befürchten, dass die organische Substanz mit der verdünnten Salzsäure Kohlensäure entwickelt, während die Bestimmung der Kohlensäure in Knochen u. dergl. nach dem Veraschen derselben ein zu niedriges Resultat ergeben kann, wenn man den beim Glühen sich kaustisch brennenden Kalk nicht wieder in kohlensaures Salz durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak und nochmaliges Erhitzen zum schwachen Glühen umwandelt.

4. Zur Bestimmung des Gehaltes der Knochen an Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd verascht man am Besten eine gewogene Portion etwa 3 bis 6 grm. des gereinigten und getrockneten Knochenpulvers im Porcellantiegel, restituirt nach dem Erkalten die fortgegangene Kohlensäure durch Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak, trocknet und erhitzt wieder bis zum gelinden Glühen, lässt erkalten und wägt die ganze Asche, löst sie dann im Becherglase in verdünnter Salzsäure und filtrirt, wenn noch Kohle sich zeigen sollte, dieselbe durch ein gewogenes aschefreies Filter ab und wäscht mit Wasser gut aus. Die Kohle wird mit dem Filter getrocknet, gewogen und in der Berechnung von dem Gewichte der Knochenasche abgezogen. Die klare salzsaure Lösung macht man dann mit Aetzammoniak zunächst alkalisch und fügt dann wieder Essigsäure hinzu, so lange sich noch etwas vom Niederschlage löst. Der ungelöst bleibende Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als phosphorsaures Eisenoxyd berechnet. In der abfiltrirten Lösung wird dann durch oxalsaures Ammoniak der Kalk völlig ausgefällt, Flüssigkeit und Niederschlag auf dem Wasserbade einige Zeit digerirt, dann abfiltrirt, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet, geglüht u. s. w., wie es in §. 167. beschrieben ist. Das gesammelte Filtrat und Waschwasser wird dann zunächst auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade oder über kleiner Flamme abgedampft, mit Aetzammoniak sehr stark übersättigt, 24 Stunden kalt stehen gelassen, dann filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit verdünntem Aetzammoniak gewaschen, getrocknet und in Platindrahtspirale oder im kleinen Porcellantiegel geglüht, gewogen (vergl. §. 167).

Die von der phosphorsauren Magnesia-Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch die Phosphorsäure, welche mit dem Kalk im Knochen verbunden war. Man fällt dieselbe nöthigenfalls nach nochmaligem Einengen der Flüssigkeit durch ammoniakalische Magnesialösung (schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium, über-

schüssiges Aetzammoniak) lässt kalt 24 Stunden stehen, filtrirt und behandelt den Niederschlag wie den vorigen.

Man erhält sonach aus derselben Portion getrockneten Knochenpulvers die Gewichte 1. der ganzen anorganischen Bestandtheile, 2. des phosphorsauren Eisenoxyds, 3. das Gewicht des Kalkes als kohlensauren Kalk, 4. der pyrophosphorsauren Magnesia, 5. der Phosphorsäure des Kalkes als zweite Portion pyrophosphorsaurer Magnesia. Nach der Tabelle II. im Anhang berechnet man aus diesen Werthen die Magnesia aus der vierten Wägung, die Phosphorsäure aus der vierten und fünften, den Kalk aus der dritten Wägung und erhält so den Gehalt der Knochen an phosphorsaurem Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure.

269. Man berechnet nun gewöhnlich die anorganischen Salze der Knochen, Zähne u. s. w. in der Weise, dass, wenn alle Säuren und Basen für 100 Gewichtstheile Knochen berechnet sind, man zunächst annimmt, dass die Magnesia an Phosphorsäure entsprechend der Formel PO_8Mg_3 gebunden sei, so dass 1 Gewichtstheil Magnesia 2,1833 Gewichtstheilen phosphorsaurer Magnesia entspricht; die hier erforderliche Phosphorsäure wird von der in 100 Theilen Knochen gefundenen subtrahirt und der Rest als PO_8Ca_3 berechnet, so dass 1 Gewichtstheil PO_5 2,1831 Gewichtstheile PO_8Ca_3 entspricht. Zieht man den für die Berechnung nöthigen Kalk von dem in 100 Theilen Knochen gefundenen Kalkgewichte ab, so erhält man das Gewicht Kalk als Rest, welches an Chlor, Fluor und Kohlensäure gebunden war. Hat man nun den Gehalt des Knochen an Kohlensäure durch einen gesonderten Versuch bestimmt, so berechnet man die in 100 Gewichtstheilen Knochen gefundene Kohlensäure als kohlensauren Kalk CO_3Ca und ebenso den gefundenen Chlorgehalt als Chlorcalcium. 1 Gewichtstheil CO_2 entspricht 2,2727 Gewichtstheilen CO_3Ca und 1 Gewichtstheil Chlor entspricht 1,5634 Gewichtstheilen ClCa; der dann übrig bleibende Rest von Kalk wird als Fluorcalcium in Rechnung gestellt; 1 Gewichtstheil CaO entspricht 2,05263 Gewichtstheilen FlCa.

Wenn es an der erforderlichen Substanz mangelt, um die Bestimmung der Kohlensäure, des Chlors und der übrigen anorganischen Bestandtheile im gesonderten Portionen auszuführen, so wie es beschrieben ist, so verfährt man am zweckmässigsten in der Weise, dass man die Fluorcalciumberechnung ganz aufgiebt, auch die Kohlensäure aus dem Verluste berechnet, die gewogene Knochenpulverportion verascht, die Asche in Salpetersäure löst, durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor fällt, das Chlorsilber in der oben angegebenen Weise behandelt, im Filtrate durch Salzsäure das Silber ausfällt, filtrirt und in der so erhaltenen Flüssigkeit Phosphorsäure, Kalk u. s. w. bestimmt.

Man kann auch in der Asche der Knochen im Fresenius-Will'schen Apparate erst mit Salpetersäure die Kohlensäure austreiben und durch den Gewichtsverlust des Apparates bestimmen*) und in der salpetersauren Lösung dann noch Chlor und die andern Aschenbestandtheile bestimmen.

Da der Chlorgehalt in den Zähnen und besonders in den Knochen ein sehr geringer ist, so wird man bei Knochenuntersuchungen diese Probe meist ganz unterlassen können.

Das Chlorcalcium ist an sich in Wasser leicht löslich, in dem Zahnschmelz zeigt sich jedoch ein geringer Gehalt an Chlorcalcium in gleicher Weise mit phosphorsaurem Kalke wie im Apatite und vielen andern Mineralien verbunden.

Die im Wasser löslichen Substanzen der Knochen und Zähne haben so wenig characteristisches, dass es überflüssig wäre, für ihre Untersuchung Methoden anzugeben. In osteomalacischen Knochen hat C. Schmidt Milchsäure gefunden und durch diese bedingte saure Reaction der Knochenflüssigkeit. Zur Prüfung auf Milchsäure würde man die Knochen zerstossen mit Wasser extrahiren und dann nach §. 74. auf Milchsäure untersuchen müssen.

Knochen, welche längere Zeit in der Erde gelegen, sind oft von Vivianit blau gefärbt; der Nachweis des Eisenoxyduls vergl. §. 44. ergiebt hierfür die Erkennung.

Annähernde Bestimmung des Fluorgehaltes in Knochen und Zahnsubstanzen.

270. Da es noch an einer directen Bestimmungsmethode des Fluor in Mineralien und in thierischen Substanzen fehlt, ist die folgende indirecte von Zaleski untersuchte Methode, eine Modification des v. Kobell'schen Verfahrens**), wohl die einzige empfehlenswerthe. Dieselbe beruht darauf, dass gutes schwerschmelzbares Kaliglas von Schwefelsäure allein nicht angegriffen, von Fluorwasserstoff und Schwefelsäure dagegen gelöst wird, so dass eine Portion Glas in soweit bei der Behandlung mit diesen Säuren in Lösung übergeht, als das darauf einwirkende Fluorwasserstoff Kieselerde zur Bildung von Fluorsiliciumgas bedarf.

Zur Ausführung dieser Bestimmung ist zunächst der Kieselsäuregehalt des zu benutzenden Glases zu ermitteln. Eine Portion Glas von böhmischen Verbrennungsröhren wird grob zerstossen, erst mit Schwefelsäure dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ein kleiner Theil der Stücke wird im Achatmörser fein pulverisirt und in ihm der Kieselsäuregehalt bestimmt. Man mischt zu diesem Zwecke 0,5 bis 1 grm. des feingepulverten, gut getrockneten und gewogenen Glases mit dem mindestens 4fachen Gewichte trocknen kohlensauren Natronkali, bringt die Mischung in einen Platintiegel, legt den Deckel auf, erhitzt zum Schmelzen der Masse und erhält sie solange im Flusse, bis die Flüssigkeit keine Kohlensäureentwickelung mehr zeigt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in heissem Wasser, übersättigt die Lösung in einen bedecktgehaltenen Becherglase mit Salzsäure, verdunstet am Besten in einer Platinschale zur Trockne auf dem Wasserbade und erhitzt dann vorsichtig auf dem Sandbade stärker, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Den Rückstand behandelt man darauf mit heisser verdünnter Salzsäure, sammelt die unlöslich gewordene Kieselsäure auf

*) Siehe Fresenius Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Auflage S. 364. 66

**) Journ. f. pract. Chem. Bd. 92. S. 385.

einem kleinen Filter, wäscht sorgfältig aus, trocknet dann Filter und Kieselsäure, glüht und wägt.

Ist auf diese Weise der Gehalt des Glases an Kieselsäure bestimmt, so führt man mit demselben die Bestimmung des Fluor durch folgendes Verfahren aus.

Einen grossen hochwandigen Platintiegel füllt man mit den gereinigten zerstossenen Glasstücken fast vollständig an, erhitzt nochmals zum Trocknen und wägt nach dem Erkalten. Dann schüttet man die Glasstücke auf eine Glasplatte aus, bringt in den Tiegel etwa 3 bis 4 grm. des gewogenen veraschten Knochenpulvers, dessen Fluorgehalt ermittelt werden soll, schüttet die gewogenen Glasstücke auf dies Pulver und giesst darauf zunächst nur soviel reine concentrirte Schwefelsäure, dass das Knochenpulver damit bedeckt ist. Nach einiger Zeit giesst man dann noch soviel concentrirte Schwefelsäure dazu, dass der Tiegel bis etwa 1 Linie unter dem Rande damit gefüllt ist. Den auf diese Weise gefüllten Tiegel stellt man nun auf ein grosses rundes Sandbad, stülpt darüber eine tubulirte Glasglocke, deren Rand auf dem Sande im Sandbade aufsteht. Ein Glasröhrchen wird mittelst eines durchbohrten Korkes in den Tubulus der Glocke befestigt und mit einem Aspirator kann Luft, die in einem Chlorcalciumrohre getrocknet wird, durch dieses Glasröhrchen in die Glocke eingeblasen werden. Ist die Glocke auf diese Weise mit trockner Luft gefüllt, so erhitzt man das Sandbad bis gegen 100° und lässt dann nach Einleiten trockner Luft während des Erkaltens den ganzen Apparat 5 bis 7 Tage stehen, leitet dann abermals trockne Luft ein, erhitzt das Sandbad bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure und lässt im trocknen Luftstrome erkalten. Man giesst nun den Inhalt des Tiegels in eine Schale mit Wasser aus, spült die Glasstücke sorgfältig mit Wasser ab, trocknet und erhitzt sie im Platintiegel und wägt nach dem Erkalten. Die Glasstücke zeigen, wenn die Knochenasche Fluor enthielt eine matte Oberfläche und geringeres Gewicht als bei der ersten Wägung.

Ein Beispiel möge nun die Berechnung des Fluorgehaltes erläutern. In dem Glase der böhmischen Verbrennungsröhren war 78,82 pCt. Kieselsäure gefunden. 30 Gewichtstheile SiO_2 enthalten ebensoviel Silicium als 52 Gewichtstheile $SiFl_2$, in diesem Gewicht $SiFl_2$ sind aber 38 Gewichtstheile Fluor enthalten, 30 Gewichtstheile SiO_2 entsprechen also 38 Theilen Fl zur Kieselfluorgasbildung. Hieraus ergiebt sich, dass 78,82 Gewichtstheile SiO_2 99,83 Gewichtstheilen Fl entsprechen, oder dass der Verlust von 100 Theile Glas 99,83 Theile Fluor entspricht.

Es wurden nun in einem Versuche 2,5652 grm. Knochenasche in der beschriebenen Weise mit Schwefelsäure und Glasstücken behandelt. Die Glasstücke hatten bei dieser Behandlung einen Gewichtsverlust von 0,0048 grm. erlitten, sonach enthielt die Knochenasche 0,0048 grm. Fluor, und da diese Asche aus 4,056 grm gereinigten Knochen gewonnen war, so enthielten die Knochen selbst in 100 grm. 0,1183 grm. Fluor oder 0,243 grm. Fluorcalcium.

Untersuchung der Muskeln.

Zusammensetzung und Allgemeines.

271. Die Untersuchung der Muskeln bietet grössere Schwierigkeiten als die aller bis jetzt abgehandelter Flüssigkeiten und

Gewebe wegen der grossen Veränderlichkeit des in denselben enthaltenen Albuminstoffs. So lange ein Muskel erregungsfähig also lebend ist, enthalten seine leicht beweglichen Fasern oder Schläuche eine concentrirte Lösung eines oder mehrerer Albuminstoffe, die wie das Blutplasma leicht gerinnt und mit der Gerinnung andere chemische und physikalische Eigenschaften annimmt. So lange der Muskel erregbar und sein Plasma flüssig ist, besitzt letzteres eine deutlich alkalische Reaction, die Flüssigkeit des todtenstarren Muskels, dessen Plasma geronnen ist, reagirt dagegen sauer. Die Bildung der Säure ist aber ein chemischer Act, der nicht als direct von der Gerinnung des Muskelplasma abhängig anzusehen ist, da es gelungen ist bei der Gerinnung des Plasma durch Einwirkung von Wasser ein verdünntes Serum zu erhalten, welches noch alkalisch reagirte und erst später sauer wurde.

Von den einzelnen Bestandtheilen des Muskelplasmas, so lange dies flüssig ist, weiss man nichts, als dass eine Säure darin enthalten ist, deren Entstehung mit der Thätigkeit der Muskeln im nächsten Zusammenhange steht; der längere Zeit tetanisirte Muskel erhält saure Reaction.

KÜHNE*) ist es gelungen, aus Froschmuskeln, die er bei — 7° bis — 10° binnen 2 Stunden hatte gefrieren lassen, durch Zerschneiden des Muskeleises in feine Scheibchen und Zerreiben in einer abgekühlten Reibschale eine Masse zu erhalten, die beim Aufthauen im Zimmer durch losegewebte Leinwand als getrübte Flüssigkeit filtrirte, alkalisch reagirte, bei gewöhnlicher Zimmerwärme bald gerann und nun die Eigenschaften des Myosingerinnsels zeigte.

In den todtenstarren Muskeln finden sich neben dem Myosin noch 3 Albuminstoffe nach KÜHNE's Untersuchungen 1. Alkalialbuminat, 2. ein bei 45° gerinnender und 3. ein bei 75° gerinnender Albuminstoff; in derselben Flüssigkeit sind noch Kreatin, Sarkin, Xanthin, Milchsäure und Fett in allen Muskeln, Taurin, Dextrin in den Muskeln mehrerer vielleicht aller Thiere, Inosit im Herzmuskel auch in andern Muskeln beim Hunde und in den willkürlichen Muskeln von Säufern, Inosinsäure, Protsäure bei einzelnen Thieren vergl. §. 149. und §. 161. gefunden. Ob die Muskeln der Wirbelthiere auch etwas Kreatinin enthalten, ist nach den Arbeiten NEUBAUER's sehr zweifelhaft. Zucker ist oft in den Muskeln gefunden oder wenigstens nach den Reactionen angenommen, er ist aber noch nicht daraus dargestellt und vielleicht liegen meist

*) KÜHNE Untersuchungen über das Protoplasma und die Contractilität 1864.

Verwechselungen mit Dextrin vor, das sich ausserdem leicht in Zucker umwandelt. Ausser diesen organischen Bestandtheilen enthält der Muskelsaft stets noch schwefelsaures Alkali, Chlornatrium, phosphorsaures Alkali und phosphorsaure Erden. In Krankheiten können die Muskeln Harnstoff, Harnsäure, beide bei Unterdrückung der Harnausscheidung, enthalten, Harnsäure ist jedoch nur bei Vögeln und Schlangen beobachtet. Der im normalen Zustande offenbar sehr geringe Fettgehalt der Muskeln kann sich pathologisch bedeutend steigern (fettige Entartung).

Normale Farbstoffe der Muskeln von warmblütigen Thieren existiren nicht, sie verdanken ihre rothe Farbe dem reichen Gehalte an Blut und werden beim Auswaschen mit Wasser farblos; dass auch bei Fischen die grosse Differenz der Färbung der Muskeln (Stör, Lachs u. s. w.) auf diese Ursache zurückzuführen wäre, scheint dagegen kaum anzunehmen.

Die Primitivbündel der Muskeln sind umschlossen von Sarcolem, welches in seinen Reactionen mit den elastischen Fasern übereintimmt. Die einzelnen Bündel oder Schläuche sind verklebt durch Bindegewebe, das beim Kochen Leim giebt; im Bindegewebe verzweigen sich Nerven und Gefässe. Obwohl alle drei, die Nerven, die Gefässe und Bindegewebe nicht dem Muskelgewebe als solchem zugehören, sind sie doch nicht zu trennen, da der Zusammenhang besonders mit den Sehnen ein ausserordentlich fester ist.

Die Untersuchung todtenstarrer Muskeln hat zunächst zu trennen die in Wasser löslichen und die unlöslichen Stoffe und will man die löslichen Albuminstoffe des Muskels untersuchen, so sind vor Allem zunächst die Blutgefässe durch eine Lösung von Kochsalz in Wasser, die 1 pCt. Chlornatrium enthält, durch Ausspritzen zu reinigen, nimmt man dagegen auf diese Stoffe keine Rücksicht so ist diese Vorbereitung überflüssig.

Man präparirt dann die Muskeln möglichst frei von Fascien, Sehnen, Fett, Nerven und Gefässen, zerkleinert sie dann mit Hülfe der Fleischzerkleinerungsmaschine möglichst fein und macerirt die Masse in dem 5 bis 6fachen Gewichte Wasser, filtrirt nach einigen Stunden durch ein leinenes Tuch, presst aus, bringt die Masse dann wieder in eine gleiche Quantität Wasser, colirt nach einigen Stunden, vereinigt die Filtrate und benutzt diese zur Untersuchung der löslichen Stoffe der Muskeln. Die rückständige Masse wäscht man noch, wenn man sie untersuchen will, 2 oder 3mal in der an-

gegebenen Weise mit Wasser, bis sie grauweiss erscheint und (im Falle dass die Muskeln nicht mit Salzlösung ausgewaschen waren) das Waschwasser sich nicht mehr bemerkbar färbt.

Untersuchung des Wasserextractes der Muskeln.

Die Albuminstoffe.

272. Die Albuminstoffe, welche im Safte starrer Muskeln gelöst enthalten sind, werden nach KÜHNE's Untersuchungen*) nachgewiesen, indem die noch nicht lange erstarrten und daher noch wenig sauren Muskeln (die jedoch um Beimengung von Blut zu vermeiden noch während ihres Lebens mit 1 procentiger Kochsalzlösung ausgespritzt sein müssen) mit wenig Wasser schnell ausgezogen und mit dem Wasserauszuge folgende Versuche angestellt werden:

1. Eine Portion des Extractes bei 20⁰—30⁰ einige Zeit stehen gelassen, scheidet einen flockigen Niederschlag ab unter Zunahme der sauren Reaction.

2. Beim Erhitzen des frischen Auszuges tritt Gerinnung bereits unter 40⁰ ein, wenn die Lösung schwach sauer ist.

3. Durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure oder Milchsäure oder Salzsäure scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, der bei derselben Quantität Säure ausbleibt, wenn man etwas phosphorsaures Natron zugesetzt hat, ohne dass dadurch die saure Reaction der Flüssigkeit aufgehoben wäre.

Diese Reactionen lassen auf den Gehalt der unter diesen Verhältnissen erhaltenen Flüssigkeit an Alkalialbuminat schliessen. Ist die Reaction des todtenstarren Muskels stark sauer geworden, so treten diese Reactionen mit der erhaltenen Flüssigkeit nicht ein (man könnte zu dem Zwecke besser den frischen Muskel mit sehr verdünnter Lösung von phosphorsaurem Natron ausziehen).

4. Hat man durch Ansäuern oder Stehenlassen der Flüssigkeit das Alkalialbuminat abgeschieden, so zeigt die abfiltrirte Flüssigkeit gleichgültig, ob man ihre Reaction schwach alkalisch oder neutral oder schwach sauer macht, constant Gerinnung bei 45⁰ und

5. wenn man diesen Niederschlag abfiltrirt und weiter erhitzt, so erhält man wieder Gerinnung bei etwa 75⁰.

*) A. a. O. S. 12.

Es ergiebt sich aus den Gerinnungen 4. und 5., dass in der Muskelflüssigkeit noch ein Albuminstoff enthalten ist, der constant bei 45° und ein anderer, der bei etwa 75° gerinnt.

Die Extractivstoffe der Muskeln.

273. Um im Fleischextracte, wie er nach §. 271. erhalten wird, die Extractivstoffe von Eiweissstoffen und phosphorsauren Salzen zu befreien und von einander zu trennen, sind verschiedene Wege eingeschlagen.

Sehr gebräuchlich und zweckmässig ist das Verfahren von LIEBIG, das Fleischextract durch Erhitzen zu coaguliren, zu filtriren, das Filtrat mit Barytwasser auszufällen, den Ueberschuss des Baryt durch Einleiten von Kohlensäure niederzuschlagen, wieder zu filtriren, auf ein kleines Volumen einzudampfen und einige Tage in der Kälte stehen zu lassen. Der grösste Theil des Kreatins scheidet sich dabei aus und wird durch Filtration getrennt. Aus der Mutterlauge kann durch Alkohol Taurin, Dextrin und Sarkin gefällt werden, das Alkoholextract enthält milchsaures Salz und Kreatinin; Chlornatrium ist im Niederschlag und in der Lösung. Sarkin kann aus der Mutterlauge des Kreatin ohne Weiteres durch essigsaures Kupferoxyd oder salpetersaures Silberoxyd gefällt werden. Die weitere Trennung der einzelnen Stoffe von einander ist in der dritten Abtheilung bei Beschreibung derselben ausführlich abgehandelt.

Ein anderes Verfahren hat STÄDELER bei der Untersuchung der Extractivstoffe des Fleisches befolgt.*)

Das zerkleinerte Fleisch wurde mit Weingeist zum dünnen Brei angerührt, erwärmt und die Flüssigkeit abgepresst; der Rückstand darauf einige Stunden lang mit Wasser von etwa 50° digerirt und die abgepresste Flüssigkeit mit der früher erhaltenen weingeistigen vereinigt. Von den vereinigten Auszügen wurde der Weingeist abdestillirt, die ausgeschiedenen Eiweissflocken durch Filtration beseitigt und das Filtrat auf ein möglichst kleines Volumen verdunstet, die so erhaltene Flüssigkeit wieder erst mit neutralem essigsauren Blei gefällt, filtrirt, dann mit Bleiessig gefällt und nach 12 Stunden filtrirt, dann mit essigsaurem Quecksilberoxyd das Filtrat versetzt, so lange Niederschlag entstand und nach 6—12 stündigem Stehen filtrirt. Die vom Quecksilberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 116. S. 102. 1860.

in gelinder Wärme auf ein kleines Volumen verdunstet, so dass sie jedoch noch nicht syrupartig wurde, dann bei 40°—50° auf flachen Tellern verdunsten lassen. Es bildete sich eine reichliche Krystallisation von Kreatin beim Verdunsten dieser Flüssigkeit.

Der durch Bleiessig erhaltene Niederschlag in Wasser suspendirt wurde nun gleichfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat lieferte beim Verdunsten Xanthin und Inosit (die wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht zu trennen sind.)

Der Quecksilberniederschlag ebenfalls in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab nach Filtration Xanthin und Sarkin beim Verdunsten in Flocken und Körnchen.

Meissner*) hat aus den Muskeln durch Fällung des eiweiss- und phosphorsäurefreien Wasserextractes mit essigsaurem Blei und Ammoniak, Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und Fällung durch Kali und Alkohol einen Körper dargestellt, der Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirte und den er für einen Zucker hält, ohne dass darüber bis jetzt Genaueres angegeben wäre.

Ueber die Darstellung der Inosinsäure, die Trennung von Xanthin und Sarkin ist in der dritten Abtheilung bei der Beschreibung dieser Stoffe das Wichtigere bereits beschrieben.

Zum Nachweis von flüchtigen Säuren kann zweckmässig die Mutterlauge verwendet werden, die von den Kreatinkrystallen abgegossen wird (Liebig's Methode). Man versetzt sie mit Alkohol, rührt gut um, filtrirt oder giesst ab, verdunstet den Alkohol und unterwirft den Rückstand der Destillation mit Schwefelsäure. Im Uebrigen vergl. §. 70.

Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der Muskeln.

274. Ueber das Bindegewebe ist in §. 271. schon gesagt, dass es dem eigentlichen Muskelgewebe nicht zugehöre. Will man aber das in den Zwischenräumen zwischen den Muskelschläuchen befindliche leimgebende Gewebe bestimmen, so kocht man eine gewogene Portion zerkleinerter Muskeln nach Auswaschen mit kaltem Wasser 24 bis 36 Stunden im Kolben auf dem Sandbade oder besser in ein Glasrohr eingeschmolzen im Wasserbade oder im Papinianischen Topfe bei 120°—130°, filtrirt kochend heiss durch ein gewogenes Filter, das sich im Wasserbadtrichter befinden muss, stets auf 90°—100° erhalten wird und mit Glasplatte bedeckt ist, man wäscht mit kochendem Wasser den Rückstand gut aus, ver-

*) Göttinger Nachrichten 1862. S. 157.

dunstet das Filtrat zur Trockne, trocknet diesen Leimrückstand, ebenso auch den ungelöst gebliebenen Theil der Muskelsubstanz bei 110° und wägt.

In den Muskelschläuchen befindet sich in den starren Muskeln eine in kaltem Wasser nicht lösliche, in gesättigter Kochsalzlösung gleichfalls unlösliche, aber in einer Flüssigkeit, die nicht mehr als 10 pCt. ClNa enthält, lösliche Albuminsubstanz, das Myosin vergl. §. 145. Zerkleinerte Muskeln mit Wasser gut ausgewaschen geben diese Substanz reichlich an eine nicht über 10 pCt. ClNa enthaltende Lösung ab, aber diese Lösung ist gallertig schleimig, nicht filtrirbar, wenn sie sehr concentrirt ist. Ob noch andere Stoffe neben dem Myosin in den Muskelschläuchen sich befinden, ist noch nicht ermittelt. Behandelt man die Muskeln mit Wasser, welches im Liter 4 Ccm. rauchende Salzsäure enthält, so wird das Myosin aufgelöst, aber es wandelt sich in dieser Lösung bald in Syntonin um.

Quantitative Bestimmung von Bestandtheilen der Muskeln.

275. Die Bestimmung des festen Rückstandes oder Wassergehaltes, der Aschenbestandtheile, des Fettes in den Muskeln geschieht auf die gleiche Weise wie in serösen Flüssigkeiten. Man wägt eine Portion zerkleinerter Muskeln, trocknet im Wasserbade, endlich bei 110°, wägt, pulverisirt den Rückstand, zieht ihn mit Aether aus, filtrirt, wägt den Verdampfungsrückstand des Aetherauszugs, verkohlt das Uebrige u. s. w. vergl. §. 219. Eine besondere Bestimmungsmethode ist nur anzugeben für das Kreatin, wie sie von Neubauer zuerst angewendet ist*).

200 bis 250 grm. frisches möglichst fein zerkleinertes Fleisch werden mit der gleichen Menge Wasser gründlich gemengt und die Masse dann 10 bis 15 Minuten im Wasserbade unter stetem Umrühren auf 55°—60° erhitzt, so dass die Albuminstoffe eben zu coaguliren beginnen; die Flüssigkeit wird dann colirt, der Rückstand mit der Hand in kleinen Portionen ausgepresst, wieder mit 60 bis 80 Ccm. Wasser angerührt und zum zweiten Male gründlich ausgepresst. Die vereinigten Flüssigkeiten erhitzt man dann über freiem Feuer unter Umrühren zur völligen Coagulation der Albuminstoffe und filtrirt nach dem Erkalten. Das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt, so lange ein Niederschlag entsteht, grosser Ueberschuss des Bleiessigs ist jedoch dabei zu vermeiden, dann

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863. S. 26.

filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach Abfiltriren des Bleiniederschlags die Flüssigkeit, ohne dass sie zum Sieden erhitzt wird, eingedampft, zuletzt auf etwa 5 Ccm. Volumen, indem man durch Vermeidung gesteigerter Erhitzung Bräunung verhütet. Man lässt die so concentrirte, gelbliche, dünnsyrupöse Masse 2 bis 3 Tage an einem kühlen Orte zur Krystallisation stehen. Die gebildeten Kreatinkrystalle sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht zuerst mit 88procentigem Alkohol aus, trocknet bei 100° und wägt das Filter mit dem entwässerten Kreatin. Will man das Kreatin als krystallisirtes berechnen, so multiplicirt man das Gewicht des trocknen Kreatin mit 1,1374.

Da durch Kochen mit Wasser Kreatin in Kreatinin übergeführt wird, ist Kochen der wässrigen Lösung ganz zu meiden.

Im Rindfleische fand NEUBAUER in 5 Bestimmungen 0,170 bis 0,232 pCt., im Schweinefleische 0,133 bis 0,209 pCt., im Kalbfleische 0,182 und im Hammelfleische 0,179 bis 0,189 pCt. krystallisirtes Kreatin also in allen diesen Fleischsorten etwa gleichviel aber stets viel mehr als andere Chemiker gefunden haben.

Die Bestimmung des Harnstoffs ebenso die von Ammoniak in Muskeln wird ausgeführt, wie es in §. 213. und §. 214. für seröse Flüssigkeiten, Blut u. s. w. angegeben ist.

Untersuchung von Lunge, Milz, Leber, Pancreas und andern Drüsen.

Allgemeines.

276. Die Albuminstoffe, Fermente und die in Wasser unlöslichen Substanzen, welche in Lunge, Milz, Leber, Nieren, Speicheldrüsen enthalten sein mögen, sind bis jetzt noch keiner hinreichenden Untersuchung unterworfen, während über die Wasserauszüge dieser Organe zahlreiche Untersuchungen vorliegen. Ausser den Stoffen, welche im Muskelextracte gefunden sind, wie Kreatin, Taurin, Xanthin, Sarkin, Inosit, Milchsäure, fette Säuren, hat man in den Drüsen noch Tyrosin und Leucin (Speicheldrüsen, Pancreas, Leber), Guanin (Pancreas), Harnsäure (in der Milz, Leber), Cystin (in der Leber) aufgefunden.

Die Leber zeichnet sich vor den übrigen Organen im gesunden Zustande noch durch ihren Gehalt an Glycogen aus.

Die anorganischen Bestandtheile der Drüsen, Milz und Lunge

sind die nämlichen als die der serösen Flüssigkeiten. Nach Eintritt der Fäulniss findet sich in ihnen oft phosporsaures Eisenoxydul, Vivianit, als an der Luft blau werdende Punkte.

Untersuchung der Extractivstoffe der Drüsen u. s. w.

277. Die zur Untersuchung des Wasserauszugs von zerkleinerten drüsigen Organen, als Milz, Leber, Pancreas u. dergl. befolgten Methoden schliessen sich meistens an diejenigen an, deren sich LIEBIG zuerst bei der Untersuchung des Fleischextractes mit grossem Vortheil bedient hatte (vergl. §. 273.); so erschienen Arbeiten über die Milzflüssigkeit von SCHERER *), Untersuchungen über die Stoffe des Wasserextractes der Lunge, der Leber, über die Extractivstoffe der Thymus u. s. w. von GORUP-BESANEZ **), über diese Stoffe im Pancreas von SCHERER ***) u. s. w.

Ausser diesen Arbeiten, von denen die letzteren schon in wesentlichen Punkten neue weitere Ausführungen der LIEBIG'schen Methode gebracht haben, sind nach einem andern Plane besonders von STÄDELER und von NEUKOMM *) wichtigere Untersuchungen veröffentlicht besonders über das Vorkommen von Leucin und Tyrosin in den Flüssigkeiten drüsiger Organe.

Da es zu weit führen würde, den Gang der Untersuchungen dieser Chemiker einzeln anzugeben, soll hinsichtlich der Untersuchung der drüsigen Organe auf Tyrosin und Leucin nur an das bereits in §. 101. und §. 102. in der dritten Abtheilung mitgetheilte Verfahren von STÄDELER und FRERICHS verwiesen werden und hier ein allgemeiner Gang erörtert werden, der im Wesentlichen den meisten obigen Arbeiten zu Grunde liegt.

Man zerkleinert die möglichst frisch zu entnehmenden Organe am Besten mit der Fleischzerkleinerungsmaschine oder durch Zerstossen und Zerreiben mit reinen Glassplittern, rührt den erhaltenen Brei mit kaltem Wasser an, lässt kurze Zeit maceriren, colirt, presst aus, zertheilt die ausgepresste Masse nochmals in Wasser, colirt nach einiger Zeit, presst aus und coagulirt dann in den vereinigten Filtraten die Albuminstoffe durch Aufkochen und nöthigenfalls Zusatz einiger Tropfen Essigsäure. Nachdem die

*) SCHERER, Verhandl. d. Würzburger phys. med. Gesellsch. 1862. S. 296.

**) GORUP-BESANEZ, Ann. d. Chem, u. Pharm. Bd. 89. S. 114.

***) SCHERER, ebendaselbst. Bd. 112. S. 276.

†) NEUKOMM, Ueber das Vorkommen von Leucin etc. im menschlichen Körper. Dissert. Zürich 1859.

flockig abgeschiedenen Albuminstoffe durch Filtration abgeschieden sind, wird die klare Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht, der überschüssige Aetzbaryt durch Kohlensäure gefällt, zum Kochen erhitzt, filtrirt und die Flüssigkeit eingedampft. Die während des Abdampfens sich bildenden Häute sind durch Abgiessen oder Filtration zu trennen und mit dem Barytniederschlag zu ihrer Untersuchung auf Harnsäure und Xanthin aufzubewahren. Ist die Flüssigkeit bei mässiger Temperatur bis zum kleinen Volumen abgedampft, ohne dass sie jedoch syrupös sein darf, so lässt man sie am Besten im Keller einige Tage stehen. Ist Kreatin vorhanden, so scheidet es sich in deutlichen Krystallen aus, häufig bilden sich Absätze von Sarkin, Xanthin als feinkörniger Schlamm. Hat man die Kreatinkrystalle durch Abgiessen getrennt, so behandelt man die Mutterlauge mit siedendem Alkohol, giesst, wenn es geht, kochend klar ab oder filtrirt durch einen vorher erhitzten Trichter, lässt 24 Stunden stehen und untersucht dem BOEDEKER'schen Verfahren entsprechend auf Inosit; da auch Tyrosin im Niederschlage sein kann, prüft man auch hierauf (vergl. §. 92. und §. 102.).

In der erkalteten alkoholischen Lösung können sich noch flüchtige fette Säuren, Milchsäure, Leucin, Spuren von Tyrosin, Zucker (besonders wenn Leber untersucht wird) und Kreatinin befinden, auch etwas Inosit und Bernsteinsäure kann darin sein. Man verdunstet die Lösung zum Syrup, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und unterwirft das Gemisch der Destillation, das Destillat wird nach §. 70. auf fette Säuren untersucht, der Destillationsrückstand mit Aether geschüttelt giebt Milchsäure und Bernsteinsäure an diesen ab, die man nach §. 76. trennt und weiter untersucht. Der von Aether nicht gelöste Rückstand wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Alkohol heiss ausgezogen, filtrirt, das Alkoholextract zum Syrup verdunstet und der Rückstand mit Chlorzink auf Kreatinin vergl. §. 111., auf Tyrosin und Leucin nach §. 101. und §. 102. untersucht.

Den Niederschlag, welcher sich bildet, wenn das concentrirte Wasserextract der Organe nach Auskrystallisiren des Kreatin durch Alkohol heiss gefällt wird, vereinigt man mit den vorher erhaltenen Barytniederschlägen und beim Eindampfen der Flüssigkeit abgeschiedenen Massen, vertheilt diese Substanzen in etwas Wasser und säuert stark mit Essigsäure an; ist Harnsäure vorhanden oder Xanthin, so scheiden sie sich in 24 bis 48 Stunden aus, während Sarkin gelöst wird. Man filtrirt, behandelt den Niederschlag mit

Ammoniak, welches Xanthin löst, Harnsäure als harnsaures Ammoniak zurücklässt (Prüfung mittelst der Murexidprobe). Die ammoniakalische Lösung des Xanthin lässt dasselbe beim Verdunsten zurück, man untersucht den Rückstand nach Seite 132. Die salzsaure Lösung, welche das Sarkin enthalten soll, wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand nach §. 103. in etwas heissem Wasser gelöst, 1. mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gefällt und 2. mit Salpetersäure auf Platinblech verdunstet mit Aetzkali auf Sarkin geprüft. Die Darstellung der einzelnen Körper, soweit diese nicht schon zum Nachweis erforderlich ist, ergiebt sich dann einfach aus den in dritten Abtheilung beschriebenen Eigenschaften derselben und ihrer Verbindungen.

278. Als specielles Beispiel einer derartigen Untersuchung des wässrigen Auszugs drüsiger Organe möge nur noch die von SCHERER angewendete Methode zur Untersuchung des aus dem Pancreas erhaltenen Extractes*) Platz finden.

Die zerhackten Pancreasdrüsen wurden in kochendes Wasser eingetragen, etwa 5 Minuten im Sieden erhalten, dann colirt, der Rückstand nochmals mit etwas heissem Wasser angerührt, ausgepresst, die Flüssigkeiten filtrirt, mit Barythydrat gefällt und nach abermaliger Filtration im Wasserbade unter Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd eingedampft. Der erhaltene Kupferniederschlag liess sich ziemlich leicht abfiltriren und auswaschen; er wurde nun in Wasser und Salzsäure kochend gelöst und noch warm das Kupfer durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, filtrirt, die Flüssigkeit eingedampft. Zuerst schieden sich hierbei krystallinische Krusten und Rinden ab, denen sich aber beim weiteren Verdunsten nadelförmige Krystalle beimengten. Diese zuletzt ausgeschiedenen Krystalle wurden in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt, abermals zur Krystallisation verdunstet, die erhaltenen Krystalle mit Ammoniak zur Trockne verdunstet, der Rückstand durch Wasser von Chlorammonium befreit; die zurückbleibende Masse gab die Reactionen des Guanin vergl. §. 105., sie löste sich weder in kaltem noch in heissem Wasser, eine Probe davon mit Salpetersäure abgedampft gab einen gelben Fleck, der mit Natronlauge übergossen gelbroth wurde.

Die bei der Verdunstung der von Kupfer befreiten salzsauren Lösung des durch essigsaures Kupferoxyd erhaltenen Niederschlags

*) Ann. d. Chem. u. Pharm, Bd. 112. S. 276.

zuerst abgeschiedene Krusten erwiesen sich nach den Löslichkeitsverhältnissen und der Reaction gegen Salpetersäure und Aetznatron als salzsaures Xanthin.

Die vom Niederschlage, der durch essigsaures Kupferoxyd bewirkt war, abfiltrirte Flüssigkeit wurde zunächst mit neutralem, dann mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt, die Niederschläge enthielten keinen Inosit aber noch geringe Mengen von Guanin und Xanthin. Die von den Bleiniederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt und eingedampft lieferte sehr grosse Quantität von Leucin neben wenig Tyrosin; vergl. §. 101. und §. 102. hinsichtlich des betreffenden Verhaltens dieser Körper und ihrer Trennung von einander.

Um in drüsigen Organen Harnstoff aufzusuchen, zieht man die zerkleinerten Massen mit Spiritus aus, presst aus, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate in gleicher Weise, wie mit dem spirituösen Auszuge von serösen Flüssigkeiten, Blut, Muskeln vergl. §. 213.

Untersuchung von Gehirn und Nerven.

278. Die vielfachen Untersuchungen über die in den Nerven enthaltenen Substanzen haben nur wenige Aufschlüsse geliefert. Mit Sicherheit ist nur ermittelt, dass neben Cholesterin, Protagon (vergl. §. 160.), der Substanz der Nervenscheiden, die wohl mit der der Membranen der Muskelschläuche chemisch identisch sein mag, noch Albuminstoffe zugegen sind, die dem Inhalte der Nervenfasern zugehören. Ausserdem sind im Wasserextracte des Gehirns, Rückenmarks und der Nerven Kreatin, Harnsäure, Xanthin, Sarkin, Inosit, Milchsäure, flüchtige fette Säuren in der Asche, schwefelsaure und viel phosphorsaure Alkalien besonders Kalisalz, wenig Chlornatrium, phosphorsaure Magnesia und Kalk gefunden. Die in allen Lehrbüchern zu findenden Angaben, dass das Gehirn Fette, Oleophosphorsäure, Cerebrin, Lecithin, Glycerinphosphorsäure, Oelsäure, Palmitinsäure enthalte, sind unrichtig, alle diese Körper sind dagegen Zersetzungsproducte (mit Ausnahme vielleicht der Oelsäure, die gar nicht darin vorzukommen scheint), in welche sich das Protagon umwandelt, wenn es mit siedendem Alkohol ausgezogen und eingedampft und wenn es mit Alkalilaugen gekocht wird. Gehirn, Rückenmark und Nerven liefern einen sauer reagirenden Wasserauszug nach ihrer Verkohlung, diese Reaction sowie die gebildete Phosphorsäure haben ihren Grund im Phosphorgehalte des Protagon; will man die Asche des Gehirns unter-

suchen, so setzt man zweckmässig der zu verkohlenden Masse etwas kohlensauren Baryt oder kohlensaures Alkali zu, im Uebrigen wird die Verkohlung, Veraschung und Untersuchung der Aschenbestandtheile ausgeführt, wie es in §. 162 und den folgenden Paragraphen für die Aschen im Allgemeinen angegeben ist.

Die Bestimmung des Wassergehaltes des Gehirns durch Trocknen einer gewogenen Portion der frischen Substanz, ferner die Bestimmung des Gehaltes an in Aether löslichen Substanzen hat nichts von andern Geweben Abweichendes, der Anfertigung und Untersuchung des Wasserextractes der Nervenmassen steht jedoch die Schwierigkeit entgegen, das Protagon, welches amylumartig in Wasser quillt, zu entfernen und filtrirbare Flüssigkeiten zu erhalten. Auf einer Beobachtung Liebig's fussend hat W. Müller*) folgende Methode angewandt, um klare Filtrate geeignet zur weitern Untersuchung zu erhalten. Die Gehirne wurden mit Barytwasser zur dünnen Milch zerrieben unter Zusatz von destillirtem Wasser nach 12 bis 18 Stunden durch ein feines Sieb getrieben, die abgelaufene Flüssigkeit hierauf zum Sieden erhitzt und durch ein Colatorium das Coagulum von der ablaufenden Flüssigkeit getrennt. Die auf dem Colatorium zurückbleibende Flüssigkeit wird mehrere Male nach einander stark aufwallen gelassen, dann gleich colirt. Durch Kohlensäure wurde dann im Filtrate der Baryt ausgefällt, es gelang jedoch (wegen eines Zersetzungsproductes vom Protagon nach Liebreich's Untersuchungen) nicht, die alkalische Reaction durch die Kohlensäure aufzuheben. Aus dem Verdampfungsrückstande der Flüssigkeit wurde mit Alkohol Kreatin, Cholesterin, ein schmieriges Fett und fette Säuren ausgezogen und nach Verdunsten des Alkohols in der gewöhnlichen Weise nachgewiesen (vergl. die betreffenden Paragraphen in der dritten Abtheilung).

Ausserdem hat Müller die folgende Methode in Anwendung gezogen; die Gehirnmasse wurde mit destillirtem Wasser zur dünnen Milch zerrieben, dieser Emulsion soviel Bleizuckerlösung zugefügt, bis sich der Niederschlag nach einiger Zeit gut abgesetzt hatte, 12—18 Stunden stehen gelassen, dann das Ganze durch ein feines Sieb geschlagen und zum Sieden erhitzt. War nicht Bleizuckerlösung genug hinzugefügt, so filtrirte jetzt beim Coliren eine trübe Flüssigkeit, die aber auf weiteren Bleizuckerzusatz und nochmaliges Kochen eine klare Flüssigkeit beim Coliren gab. Dies Filtrat wurde auf $^1/_4$ Volumen eingedampft und dann mit Bleiessig

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 103. S. 134.

gefällt, filtrirt. Im Filtrate wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt, die überschüssige Schwefelsäure, die nicht zur Ausfällung der Basen gedient hatte, durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser entfernt, filtrirt und in gewöhnlicher Weise dann Milchsäure und Leucin nachgewiesen. Im Niederschlage, der durch Bleiessig entstanden war, fand sich etwas Harnsäure und viel Inosit, deren Nachweis und Trennung nach Zerlegung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff keine Schwierigkeiten bietet.

Ueber den Nachweis des Protagon vergl. §. 160. Um die Quantität des Protagon quantitativ zu bestimmen, ist eine gute Methode bei dem jetzigen Stande der Kenntniss desselben noch nicht zu geben; am zweckmässigsten würde es sein, die zerkleinerte und gewogene Masse mit vielen Portionen absoluten Alkohol bei 40^0 bis 50^0 zu extrahiren, so lange noch etwas aufgenommen wird, bei 40^0—50^0 die vereinigten Auszüge zu verdunsten, den Rückstand gut mit eiskaltem Aether zu waschen, kalt durch gewogenes Filter zu filtriren, über Schwefelsäure zu trocknen und zu wägen; den Aetherauszug zu verdunsten, im Rückstande nach §. 60, den Phosphorsäuregehalt zu ermitteln und daraus zu berechnen, wie viel Protagon in den Aether übergegangen ist. Man könnte gleich im Rückstande des Alkoholauszugs den Phosphorgehalt bestimmen und daraus den Protagongehalt berechnen, doch wird man auf obigem Wege ein genaueres Resultat erlangen.

Anhang.

Methode zum Nachweis von Blut in Flecken auf Holz, Zeugen u. s. w. zu forensischen Zwecken.

279. Den nicht seltenen gerichtlichen Anfragen über die Natur von Flecken auf Kleidern, Wäsche u. s. w., ob dieselben menschlichen Samen, Eiter oder Schleim enthielten, vermag der Gerichtsarzt durch eine einfache mikroscopische Prüfung entsprechen und die chemische Untersuchung kann kaum etwas Wesentliches zur Entdeckung des einen oder anderen Bestandtheiles dieser Secrete hinzufügen, hinsichtlich der Blutflecke dagegen ist das Mikroscop für sich allein nur dann im Stande Entscheidung zu liefern, wenn bereits chemische Vorbereitungen damit geschehen sind.

Trotz den so erheblichen Verschiedenheiten zwischen den Blutkörperchen von Menschen und Säugethieren einerseits, der der Vögel, Amphibien, Fische andererseits, gelingt es in älteren Blutflecken weder mit dem Mikroscope nach Wasserzusatz mit genügender Schärfe die Unterschiede festzustellen, noch treten die chemischen Unterschiede noch klar hervor, sobald die Zersetzung des Blutfarbstoffs begonnen hat. Dass man in manchen Fällen die Kerne der Blutkörperchen von Vogelblut u. s. w. nach dem Wiederaufweichen in Wasser ganz deutlich noch zu erkennen vermag, ist nicht zu leugnen, in vielen andern Fällen gelang dies nicht mehr, obwohl Flecken von Vogel- oder Amphibienblut vorlagen, und so viele specielle Fragen die Gerichte dem Arzte oder Chemiker zu stellen pflegen, ist doch keine für gewöhnlich mit irgend

welcher Sicherheit zu entscheiden als die Frage: enthält die fragliche Substanz Blut, speciell Blutfarbstoff (denn nur dieser ist der für Blut characteristische Stoff) oder nicht?

Die Quantität eingetrockneten Blutes, welche dem Gerichtsarzte zur Untersuchung in solchen Flecken übergeben wird, ist gewöhnlich eine so äusserst geringe, dass es unmöglich ist, mehrere Untersuchungen mit einzelnen verschiedenen Proben der getrockneten Masse anzustellen, vielmehr muss eine und dieselbe Portion häufig zur Beantwortung der Frage dienen, ob der Fleck Blut enthält. Da nun mehrere einzelne Methodon der Prüfung auf Blut gebräuchlich sind und man sich nicht gern auf eine Probe verlässt, wo es sich um wichtige Entscheidungen handelt, so ist es höchst wünschenswerth, für derartige Untersuchungen mit ein und derselben kleinen Portion der Substanz eines Flekkes alle wichtigen Blutproben successive durchmachen zu können.

Zu diesem Zwecke hat sich der folgende Gang als der brauchbarste erwiesen:

1. Die fragliche Substanz von der man, wenn nur wenig disponible ist, etwa zwei Drittheile in Arbeit nimmt, wird mit dem Messer abgenommen von dem Gegenstande, auf dem sich der Fleck befindet. Ist der Fleck im Zeuge eingedrungen, so schneidet man das nöthige Stückchen des Gewebes mit heraus, ist er auf Holz, so kann man Holzspänchen, in die die Flecke eingedrungen sind, lostrennen, doch ist es immer am Besten, möglichst wenig Zeug und möglichst wenig Holz u. dergl. in die Probe zu bekommen.

Man bringt die losgelöste Masse in ein kleines Uhrglas und macerirt sie einige Stunden in ein Paar Tropfen Wasser. Löst sich die Substanz des Fleckes nicht, so enthält sie entweder coagulirtes zersetztes oder gar kein Blut (siehe in diesem Fall unten No. 6.).

2. Die wässrige Lösung des Fleckes, die eine rothe, grünliche oder bräunliche Färbung haben mag, lässt man im Uhrglase an einem staubfreien Orte am Besten im Vacuum über Schwefelsäure trocknen, nachdem man Holzspänchen oder Zeugfäden mit einem Glasstäbchen abgepresst und an den Rand hinaufgeschoben hat. Mit dem letzten Tropfen der Flüssigkeit sammelt man möglichst allen Farbstoff in die tiefste Stelle des Uhrglases und lässt nun völlig trocknen. Den auf diese Weise erhaltenen Fleck untersucht man dann im Spectrum auf Haemoglobin, Methaemoglobin, indem man das Uhrglas mit dem Fleck vor den Spalt des Spe-

ctralapparates bringt, den Spalt ziemlich eng stellt und am Besten directes Sonnenlicht mittelst eines Heliostaten benutzt (in einem hinreichend dunklen Zimmer ist auch helles zerstreutes Tageslicht durch ein Loch im Fensterladen eindringend hinreichend). Hinsichtlich der Bestimmung der Absorptionsstreifen und des Weiteren der Untersuchung vergl. §§. 151 bis 154.

Hat man die beiden für das Haemoglobin characteristischen Streifen zwischen den FRAUENHOFER'schen Linien D und E gefunden, so ist an der Anwesenheit des Haemoglobin kaum zu zweifeln, höchstens könnte Verwechselung mit carminsaurem Alkali stattfinden, aber die Streifen dieses Farbstoffs haben nicht dieselben Stellungen im Spectrum als die des Haemoglobin, eine Vergleichung im Spectrum mit verdünnter Blutlösung einerseits, mit ammoniakalischer Carminlösung andererseits giebt hierüber Aufschluss. Da sich das Haemoglobin aber in getrocknetem Blute allmählich zu Methaemoglobin zerlegt, dessen Absorptionsstreif zwischen C und D nicht bei so geringer Dicke der Farbstoffschicht erkennbar und nicht so characteristisch ist als die Haemoglobinstreifen, so kann bei ziemlicher Färbung des Fleckes für das unbewaffnete Auge dennoch jeder Absorptionsstreif im Spectrum fehlen.

3. Nach der Untersuchung im Spectrum bringt man auf den getrockneten Fleck im Uhrglase ein Körnchen Kochsalz so klein als möglich, so dass man es kaum sieht, giesst 6—8 Tropfen käuflichen farblosen Eisessig darauf, reibt nöthigenfalls mit einem dünnen Glasstäbchen etwas zusammen, erhitzt nach eingetretener Lösung schnell einmal über einer kleinen Flamme und lässt dann die Lösung auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmählich verdunsten. Den Rückstand, der nicht mehr nach Essigsäure riechen darf, untersucht man dann unter dem Mikroscope bei etwa 300facher Vergrösserung auf Haeminkrystalle vergl. §. 128.

4. Mögen Krystalle gefunden sein oder nicht, jedenfalls übergiesst man den Rückstand nach der mikroscopischen Untersuchung mit Wasser und filtrirt durch ein möglichst kleines Filterchen. Das Haemin ist völlig unlöslich, beigemengte anderer Farbstoffe können dagegen hierdurch zuweilen beseitigt werden. Dann übergiesst man den Rückstand mit einem Tropfen verdünnter Natronlauge und etwas Wasser oder mit Aetzammoniak. Haemin, auch wenn es nicht krystallinisch erschien, löst sich darin sehr leicht zu einer in dünnen Schichten grünlichen in dickeren Schichten rothen Flüssigkeit. Man filtrirt durch obiges Filterchen in ein Porcellanschälchen oder Tiegelchen und wäscht mit Wasser nach.

5. Die in 4. erhaltene Flüssigkeit im Porcellantiegelchen wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand geglüht, in ein Paar Tropfen reinster Salzsäure die Asche gelöst, der Ueberschuss der Salzsäure auf dem Wasserbade verdunstet, ein Paar Tropfen Wasser zum Rückstande gefügt und dann durch einen Tropfen Ferrocyankalium- oder Schwefelcyankaliumlösung auf Eisenoxyd geprüft.

6. Hatte sich der zu untersuchende Fleck in Wasser gar nicht gelöst, wenigstens dasselbe nicht gefärbt in 1., so kann er kein Haemoglobin, kein Methaemoglobin wohl aber Haematin enthalten. Man übergiesst ihn dann mit einem Tropfen Natronlauge und Wasser und untersucht die erhaltene filtrirte Lösung in der Weise, wie es in 4 und 5 angegeben ist.

Die Proben 2. 3. 4. 5. zusammen erweisen die Anwesenheit des Blutes mit unzweifelhafter Sicherheit, aber auch wenn 2. kein Resultat giebt sind die Bildung der Krystalle in 3., dann die Proben 4. und 5. damit zusammen noch hinreichend, mit Sicherheit Blut in Flecken nachzuweisen. Die Proben 4. und 5. allein dagegen können, wenn die Menge des zu untersuchenden Stoffes gering ist, kaum als völlig entscheidend gelten, wenn auch durch sie mit höchster Wahrscheinlichkeit Blut nachgewiesen wird, da wohl Farbstoffe ausser dem Haematin bekannt sind, die in alkalischer Lösung in dünnen Schichten grün, in dickeren roth erscheinen, auch solche sich finden, die Eisen enthalten, welches durch Alkalizusatz nicht abgeschieden wird, aber kein Farbstoff entdeckt ist, der diesen Dichroïsmus in alkalischer Lösung und zugleich Eisengehalt besitzt.

Nachtrag.

Als der erste Theil dieses Handbuchs bereits im Drucke war, wurde von Wild ein neues Instrument zur Bestimmung der Circumpolarisation in Flüssigkeiten beschrieben, dessen Princip neu war und von dem grosse Genauigkeit gerühmt wurde. Obwohl erst seit sehr kurzer Zeit im Besitze dieses Instrumentes, das vom Optiker Hofmann in Paris vortrefflich angefertigt wird, glaube

ich doch nach den angestellten Versuchen insoweit ein Urtheil abgeben zu können, dass mit dem WILD'schen Instrumente, dessen Preis geringer als der des SOLEIL'scheu Instrumentes ist, die Circumpolarisation von Flüssigkeiten für gleiche Länge der Flüssigkeitsschicht etwas genauer bestimmt werden kann als mit dem in §. 19. beschriebenen MITSCHERLICH'schen Apparate, dass man aber Fehlern von mehreren Zehntelgraden bei dem Gebrauche dieses Instrumentes auch bei einiger Uebung in der Untersuchung ausgesetzt bleibt, dass somit die Genauigkeit dieses Instrumentes weit hinter der des SOLEIL-VENTZKE'schen Apparates zurücksteht.

Das WILD'sche Instrument ist in Fig. 12. in der Seitenansicht

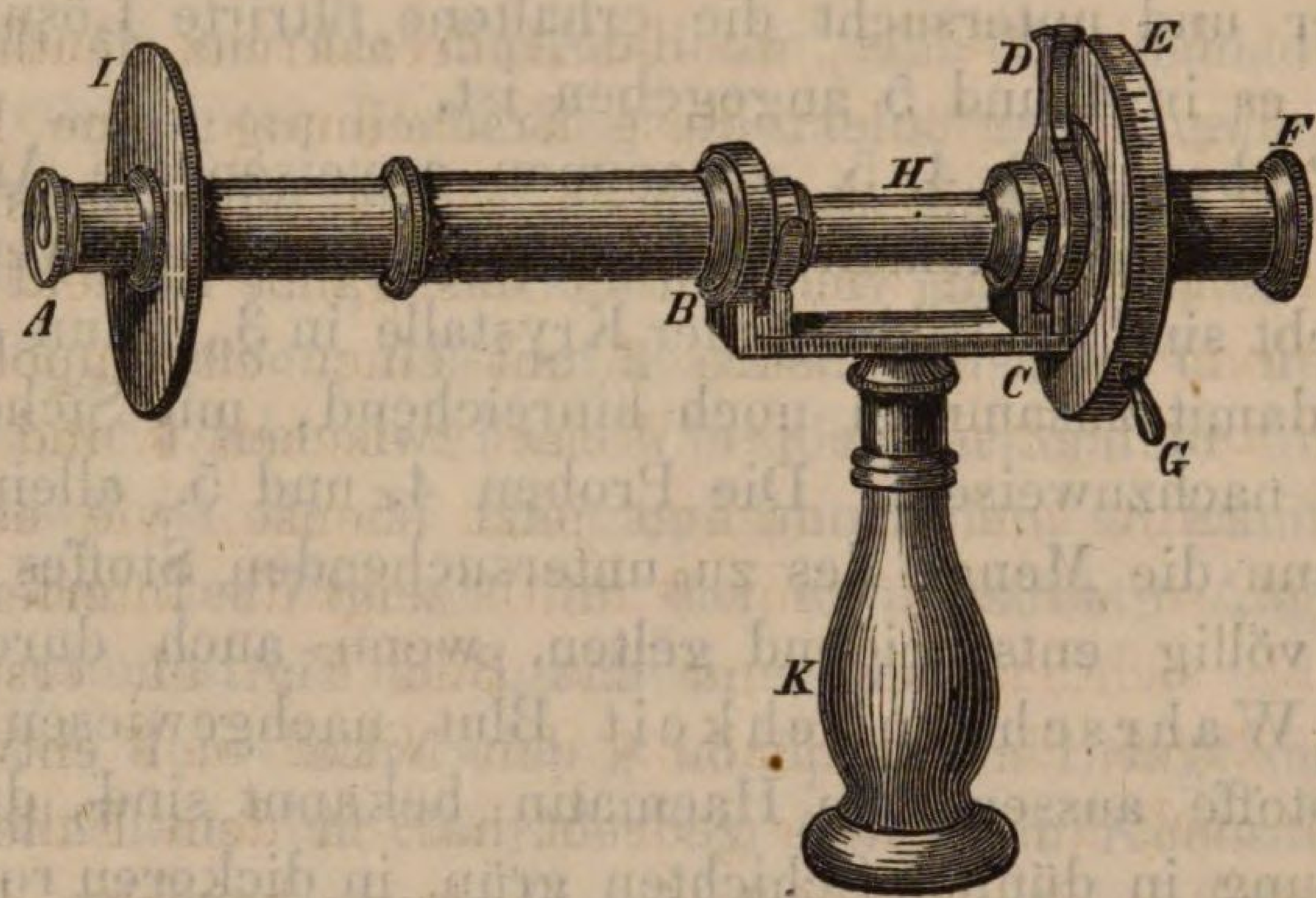


Fig. 12.

dargestellt. An der Handhabe K, mittelst welcher man das Instrument beim Gebrauch in der Hand hält, ist der Träger BC befestigt und an diesem einerseits der Zeiger D. Im Tubus A befindet sich bei A ein Nikol, bei B ein SAVART'sches Polariscop aus dicken Quarzstücken gefertigt, dazwischen einige Linsen und ein Fadenkreuz in der Form des Andreaskreuzes. Ein zweiter Nikol befindet sich im kurzen Tubus F; derselbe ist sammt der Scheibe mit getheilten Kreise auf ihrem Rande E um die Axe des Instrumentes drehbar vermittelst der kleinen Handhabe G. Die geschwärzte Scheibe J endlich ist auf den Tubus aufgesetzt, um alles Seitenlicht vom Auge des Beobachters abzuhalten. Dem Instrumente werden Röhren von 50 mm. und 25 mm. Länge beigegeben.

Richtet man das Instrument in der Weise, dass man von F nach A durch dasselbe gegen Wolken, eine von der Sonne beschienene weisse Wand oder Abends gegen das Licht einer Lampe oder Kerze sieht, so erkennt man bei jeder Stellung des Kreises

E zum Zeiger D die in Fig. 13. dargestellten Interferenzstreifen quer durch das Sehfeld verlaufend, nur wenn der Zeiger D auf 0°

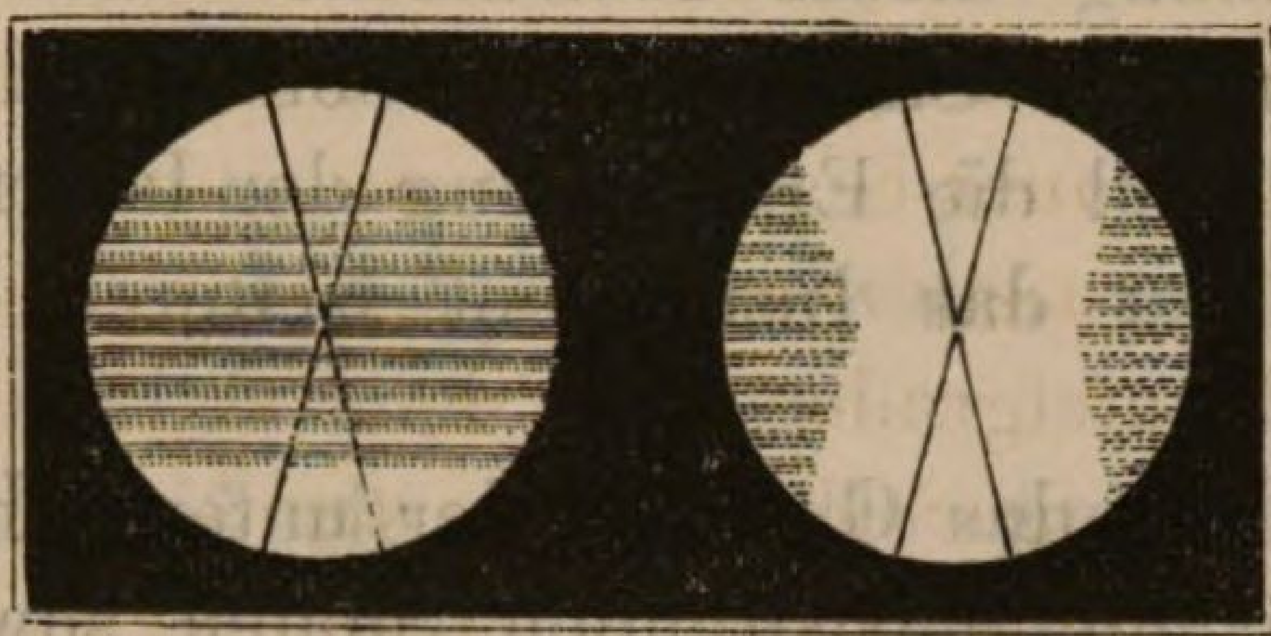


Fig. 13 u. 14.

des Kreises steht (oder auf 90°, 180°, 270°) fehlen diese Streifen in der Mitte des Sehfeldes, wo das Andreaskreuz deutlich sichtbar sein muss, Fig. 14. erläutert diese Erscheinung; eine kleine Drehung mittelst der Handhabe G nach rechts oder links lässt aber diese Interferenzstreifen wieder über das ganze Sehfeld erscheinen.

Füllt man nun die Röhre H mit einer circumpolarisirenden Flüssigkeit und legt sie in der Weise zwischen B und D ein, wie es Fig. 12. zeigt und beobachtet jetzt ebenso, wie es oben beschrieben ist, so werden, wenn D auf 0° zeigt die Interferenzstreifen von Fig. 13. sichtbar sein und das Bild Fig. 14. erst eintreten, wenn man durch die Handhabe G den Nikol in F entweder nach rechts oder nach links etwas gedreht hat; in dem Falle aber dass die Flüssigkeit in der Röhre H eine Drehung bewirkt, die 5° übersteigt, werden die Interferenzstreifen bei bestimmter Stellung des Nikol F wohl schwächer werden, aber bei keiner Stellung aus der Mitte des Sehfeldes zurückweichen. War die Drehung geringer als 5° und hat man die Stellung des Nikol F erreicht, bei welcher wie in Fig. 14. die Interferenzstreifen in der Mitte des Gesichtsfeldes unsichtbar geworden sind, so liest man nun ab, um wie viel Grade von 0° ab die Scheibe E nach rechts oder links gedreht worden ist und findet in dieser Anzahl Grade den Ausdruck der rechts- oder linksseitigen Drehung, welche die untersuchte Flüssigkeitsschicht ausgeübt hat.

Für den Fall, dass die Drehung der Flüssigkeitsschicht mehr als 5° beträgt, kann man zur möglichst genauen Bestimmung der Circumpolarisation sich des einfarbigen Lichtes mit Vortheil bedienen, indem man entweder ein an der Oeffnung A des Instrumentes befindliches verschiebbares rothes Glasplättchen vor die Oeffnung bringt, oder statt dessen das Instrument gegen die Flamme einer Spiritusflamme richtet, deren Docht mit Kochsalz bestreut ist. Im einfarbigen Lichte verschwinden, wie es Fig. 14. zeigt, die Interferenz-

streifen bei bestimmter Stellung aus der Mitte des Sehfeldes, mag die Drehung noch so gross sein.

Die Handhabung dieses Instrumentes und die Ausführung der Bestimmungen der Circumpolarisation mit demselben ist sehr leicht und schnell und die Erscheinung der Interferenzstreifen sind recht schön auch ist das Instrument weiterer Vervollkommnung noch fähig.

Die Berechnung des Gehaltes der untersuchten Flüssigkeiten an bestimmten circumpolarisirenden Stoffen sowie die der spec. Drehung derselben wird dann auf dieselbe Weise ausgeführt, wie es in §. 19. ausführlich beschrieben ist.

TABELLE I.

Volumina und specifische Gewichte des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen nach Kopp.

Temperatur. Grade.	A. Volumen des Wassers (bei 0° = 1).	B. Spec. Gewicht des Wassers. (bei 0° = 1).	Temperatur. Grade.	A. Volumen des Wassers (bei 0° = 1).	B. Spec. Gewicht des Wassers. (bei 0° = 1).
0	1,00000	1,000000	17	1,00101	0,998992
1	0,99995	1,000053	18	1,00118	0,998817
2	0,99991	1,000092	19	1,00137	0,998631
3	0,99989	1,000115	20	1,00157	0,998435
4	0,99988	1,000123	21	1,00178	0,998228
5	0,99988	1,000117	22	1,00200	0,998010
6	0,99990	1,000097	23	1,00223	0,997780
7	0,99994	1,000062	24	1,00247	0,997541
8	0,99999	1,000014	25	1,00271	0,997293
9	1,00005	0,999952	26	1,00295	0,997035
10	1,00012	0,999876	27	1,00319	0,996767
11	1,00021	0,999785	28	1,00347	0,996489
12	1,00031	0,999686	29	1,00376	0,996202
13	1,00043	0,999572	30	1,00406	0,995908
14	1,00056	0,999445	35	1,00570	
15	1,00070	0,999306	40	1,00753	
16	1,00085	0,999155			

TABELLE II.

Aequivalente oder einfachste Mischungsgewichte der Elemente, welche in diesem Handbuche in Rechnung kommen.

Barium	68,50.	Kupfer	31,70.	Quecksilber	100,00.
Calcium	20,00.	Lithium	7,00.	Sauerstoff	8,00.
Chlor	35,46.	Magnesium	12,00.	Schwefel	16,00.
Eisen	28,00.	Mangan	27,50.	Silber	108,00.
Fluor	19,00.	Natrium	23,00.	Silicium	14,00.
Kalium	39,11.	Phosphor	31,00.	Stickstoff	14,00.
Kohlenstoff	6,00.	Platin	98,94.	Wasserstoff	1,00.

Verhältnisszahlen zur Berechnung der Zusammensetzung von Aschen u. s. w. aus den einzelnen Bestimmungen.

Chlorsilber : Chlor ($AgCl$: Cl)	= 1 : 0,24724
Chlorsilber : Chlorwasserstoff ($AgCl$: HCl)	= 1 : 0,25421
Chlorsilber : Chlornatrium ($AgCl$: $NaCl$)	= 1 : 0,40752
Schwefelsaurer Baryt : Schwefelsäure ($SBaO_4$: SO_3)	= 1 : 0,34335
Schwefelsaurer Baryt : Barium ($SBaO_4$: Ba)	= 1 : 0,58790
Schwefelsaurer Baryt : Schwefel ($SBaO_4$: S)	= 1 : 0,13734
Kaliumplatinchlorid : Kali ($KPtCl_3$: KO)	= 1 : 0,19272
Kaliumplatinchlorid : Chlorkalium ($KPtCl_3$: KCl)	= 1 : 0,30507
Kali : Kalium (KO : K)	= 1 : 0,83018
Ammoniumplatinchlorid : Ammoniak (NH_4PtCl_3 : NH_3)	= 1 : 0,07614
Platin : Ammoniak (Pt : NH_3)	= 1 : 0,17182
Chlornatrium : Natron ($NaCl$: NaO)	= 1 : 0,53022
Natron : Natrium (NaO : Na)	= 1 : 0,74190
Kohlensaurer Kalk : Kalk ($CCaO_3$: CaO)	= 1 : 0,56000

Kohlensaurer Kalk : Oxalsaurer Kalk . . .	= 1 : 1,46000
$CCaO_3$ C_2CaO_4HO	
Kalk : Calcium	= 1 : 0,71429
CaO Ca	
Kohlensäure : Kohlensaurer Kalk	= 1 : 2,27273
CO_2 $CCaO_3$	
Pyrophosphorsaure Magnesia : Magnesia. . .	= 1 : 0,36036
PMg_2O_7 $2MgO$	
Magnesia : Phosphoraure Magnesia	= 1 : 2,18333
$3\,MgO$ PMg_3O_8	
Magnesia : Magnesium	= 1 : 0,60030
MgO Mg	
Pyrophosphorsaure Magnesia : Phosphorsäure.	= 1 : 0,63964
PMg_2O_7 PO_5	
Phosphorsaures Eisenoxyd : Phosphorsäure. .	= 1 : 0,47020
PFe_2O_8 PO_5	
Phosphorsäure : Phosphorsaures Natron . . .	= 1 : 2,00000
PO_5 PNa_2HO_8	
Phosphorsäure : Phosphorsaurer Kalk. . . .	= 1 : 2,18310
PO_5 PCa_3O_8	
Phosphorsaures Eisenoxyd : Eisenoxyd . . .	= 1 : 0,52980
PFe_2O_8 Fe_2O_3	
Eisenoxyd : Eisen	= 1 : 0,70000
Fe_2O_3 Fe_2	
Mangansulphür : Mangan	= 1 : 0,63218
MnS Mn	
Kupferoxyd : Kupfer.	= 1 : 0,79849
CuO Cu	
Fluor : Fluorcalcium	= 1 : 2,05263

Erklärung der Farbendrucktafel.

Die Abbildung 1. stellt das Spectrum des Sonnenlichtes mit den hauptsächlichsten FRAUENHOFER'schen Linien und Liniengruppen dar. Auf dieses Spectrum gleichsam als Maassstab beziehen sich alle folgenden Spectra, so dass jeder Theil der letzteren genau gleiche Brechbarkeit also auch gleiche Farbe wie der in derselben verticalen Linie darüber stehende Theil dieses Sonnenspectrum zeigt.

2. erläutert das Spectrum des Lichtes weissglühender Kaliumverbindungen. Die Linie im Roth ist die deutlichste, auch bei geringen Spuren noch erkennbare; die mit β bezeichnete violette Linie ist nur beim intensiven Leuchten der Kaliumdämpfe hell und scharf hervortretend.

Das Spectrum 3. der Natriumverbindungen besteht eigentlich allein aus einer intensiv leuchtenden gelben Linie von der Brechbarkeit der Doppellinie D im Sonnenspectrum.

Die Verbindungen des Calcium geben bei starkem Leuchten der Dämpfe das in 4. dargestellte Spectrum, bei schwächerem nur die beiden breiten Streifen α und β deutlich.

Die Lithiumverbindungen zeigen 7. bei stärkerem Leuchten eine etwas matte gelbe Linie neben einer intensiven auch bei sehr geringen Spuren von Lithium in der Flamme noch deutlich erkennbaren rothen Linie.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen die Veränderungen, welche das Sonnenspectrum erfährt, wenn man das Sonnenlicht (am Besten vor seinem Eintritt in den Spectralapparat) durch passend verdünnte Lösungen von sauerstoffhaltigem Hämoglobin (5) und Hämatin (6) gehen lässt. Die beiden in 5 dargestellten Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämoglobin sind S. 203. ausführlich beschrieben.

Das Hämatin in saurer alkoholischer Lösung zeigt ausser dem in 6. abgebildeten Absorptionsstreife bei passender Verdünnung noch ein Paar andere verwaschene, schneller als jener bei der weiteren Verdünnung der Lösung verschwindende und daher nicht characteristische Absorptionsstreifen. Das Methämoglobin zeigt in nicht alkalischer Lösung denselben in 6. dargestellten Streifen. Durch ein Versehen ist auf Seite 167 angegeben, der Streif befände sich zu beiden Seiten der Linie C, derselbe hat die hier abgebildete Lage zwischen C und D; wird die Lösung alkalisch gemacht, so rückt der Streif weiter nach der Linie D hin, wird schwächer und weniger scharf begrenzt.

Alphabetisches Register.

A.

Abdampfen 2.
Acidalbumin 194.
Aethal 95.
Aether 32.
Aetzbaryt 35.
Aetzkalk 35.
Albumin der Eier 186; des Serum 184; Nachweis im Harne 265; in seröse Flüssigkeiten 289; im Erbrochenen und Mageninhalte 335; in der Galle 341; Bestimmung im Harne 266, 267; in der Milch 356.
Albuminate 188.
Albuminstoffe, Zusammensetzung 177; Nachweis in Flüssigkeiten 179; Nachweis von Spuren 181; Synopsis der Albuminstoffe 182; Coagulirte Albuminstoffe 198: Trennung von andern Stoffen 180; Bestimmung in serösen Flüssigkeiten 297, 298, 299; in der Milch 360; Nachweis in den Fäces 367; in der Galle 341; in den Muskeln 377.
Alaun 37.
Alcapton 114.
Alkohol 32.
Allantoïn 141; Nachweis im Harne 275.
Alloxan 140.
Ambraïn 97.
Ameisensäure, Vorkommen, Eigenschaften 69, 70; Nachweis 76.
Ammoniak als Reagens 35; Vorkommen, Eigenschaften, Nachweis 61; Nachweis und Bestimmung im Harne 246; in Harnsteinen, Sedimenten 282; in serösen Flüssigkeiten 293; in Muskeln 381.
Ammoniak, kohlensaures 36; molybdänsaures 38; oxalsaures 39.
Amniosflüssigkeit 302.
Amyloïde Substanz 199.
Anorganische Stoffe siehe Salze.
Aräometer 14.
Aschen, Anfertigung derselben 217; Untersuchung im Spectrum 19; qualitative Analyse 221; Bestimmung 220.
Auswaschen der Niederschläge 4.

B.

Baldriansäure, Vorkommen, Eigenschaften 69, 72; Nachweis 76.
Barythydrat 35.
Baryt, kohlensaurer 36; salpetersaurer 38.
Benzoësäure 83.
Bernsteinsäure 89.
Bezoare 368.
Bilifuscin 164.
Bilihumin 165.
Biliprasin 164.
Bilirubin 161; Nachweis 165.
Biliverdin 163; Nachweis 165.
Bleiverbindungen, Vorkommen u. s. w. 52.
Bleioxyd essigsaures 39.
Blut, Zusammensetzung 302; Gerinnung 306; Gesammtanalyse des Blutes 320; Bestimmung der Quantität 321; in erbrochenen Massen 335.
Blutfarbstoff siehe Hämoglobin.
Blutflecken, forensische Untersuchung 388.
Blutkörperchen, Zusammensetzung 304; Bestimmung ihres Gewichts im Blute 314, 318; farblose Blutkörperchen 322.

Blutzellen, siehe Blutkörperchen.
Böttchers Zuckerprobe 108.
Butalanin 128.
Butinsäure 69, 76.
Butterbestimmung, in der Milch 353, 358, 360.
Buttersäure 69, 72; Nachweis 76.
Butyrin 101.

C.

Calciumverbindungen, Vorkommen Eigenschaften 46; Nachweis in Aschen 222, 223; Bestimmung 226; in Knochen 371.
Caprinsäure 69, 73, 76.
Capronin 101.
Capronsäure 69, 73, 76.
Caprylin 101.
Caprylsäure 69, 73, 76.
Carbamid, siehe Harnstoff.
Carbolsäure 93.
Caseïn 188; Nachweis in serösen Flüssigkeiten 289; Bestimmung in der Milch 356.
Castorin 98.
Cerebrin 213.
Cerebrinsäure 213.
Cetylalkohol 95.
Chenocholalsäure 92.
Chitin 159.
Chlorammonium 37.
Chlorbarium 37.
Chlorcalcium 37.
Chlorgas 40.
Chlorkalk 41.
Chlornatrium, als Reagens 36; Bestimmung im Harne 248.
Chloroform 33.
Chlorrhodinsäure 216.
Chlorverbindungen, Eigenschaften 55; Nachweis in Aschen 221; Bestimmung in Aschen 228; Titrirung 228, 248.
Chlorwasser 40.
Chlorwasserstoff, als Reagens 33; Vorkommen, Eigenschaften, Nachweis 55; Titrirung 228, 248.
Cholalsäure 89.
Choleïnsäure 151.
Cholepyrrhin, siehe Bilirubin.
Cholesterin, Vorkommen, Eigenschaften 95; Nachweis 96; in der Galle 343; in Gallenconcrementen 346.
Cholin 123.
Cholsäure 149.
Chondrin 157.
Chondrogen 157.
Chondroglycose 110.
Circumpolarisation, Untersuchung derselben 21.
Circumpolarisationsapparate, Instrument von Mitscherlich 23; von Soleil und Ventzke 27; von Wild 391.
Callagen 176.
Conchiolin 213.
Cystenflüssigkeiten 287.
Cystin 146; Nachweis in Harnsedimenten 280, 283.

D.

Damalursäure 94.
Damolsäure 94.
Darminhalt 364.
Darmsteine 368.
Dextrin 114.
Dotterflüssigkeiten 363.
Drüsen, Untersuchung 381.
Dyslysin 90.

E.

Ecchinococcenflüssigkeit 302.
Eidotter 363.
Eieralbumin 186.
Eiereiweiss 363.
Eisen, Vorkommen 48; Eigenschaften der Verbindungen 49; Nachweis in Aschen 223, 224; Bestimmung in Aschen 234; in Harnsteinen und Sedimenten 284; in Knochen 371.
Eisenchlorid 37.
Eiter 362.
Eiweissstoffe, siehe Albuminstoffe.
Elastin 212.
Electrolyse 53, 54.
Emydin 200.
Endosmose, siehe Dialyse.
Erbrochene Massen 332.
Essigsäure, als Reagens 34; Vorkommen, Eigenschaften 69, 71; Nachweis 76.
Excretin 216.
Excretolinsäure 216.
Extractivstoffe, seröser Flüssigkeiten 299; in den Muskeln 378; in Gehirn und Nerven 386.
Extrahiren 5.

F.

Fäces, Zusammensetzung 364; Untersuchung 366.
Farbstoffe, des Blutserum 171; des Blutes siehe Hämoglobin; des Eiters 175; der Galle 161; des Harns 172; seröser Flüssigkeiten 290; Untersuchung im Spectralapparate 18; Unterscheidung im Harne 276; braune und schwarze Farbstoffe 170.
Faserstoff 197.
Fermente, zuckerbildende 211.
Ferrocyankalim 39.

Feste Stoffe, Bestimmung im Harne 244; in serösen Flüssigkeiten 297; in der Milch 353, 360.
Fette, Vorkommen Eigenschaften 99; Nachweis 101, 103; im Harne 279; in serösen Flüssigkeiten 291; Bestimmung in serösen Flüssigkeiten 299; in der Galle 343; in den Fäces 367; in der Milch 353, 358, 360.
Fibrin 197; Nachweis in serösen Flüssigkeiten 289; Bestimmung in Blut und Plasma 307.
Fibrinogene Substanz 195, 290.
Fibrinoplastische Substanz 195, 290.
Fibroïn 213,
Filterasche 5.
Filtriren 3.
Fleischmilchsäure 85.
Fluorescenz 30.
Fluorverbindungen 56; Bestimmung in Knochen, Zahnsubstanzen 373.

G.

Galactose 111.
Galle, Untersuchung 338; Zusammensetzung 338; Verhalten zu Reagentien 340; im Erbrochenen 335.
Gallenfarbstoffe 161; Nachweis 165; im Harne 276; im Erbrochenen 335.
Gallenprobe, von Pettenkofer 91.
Gallensäuren 149; Nachweis im Harne und Bestimmung 274; in serösen Flüssigkeiten 293; im Erbrochenen 335; Bestimmung in der Galle 343.
Gallensedimente 345.
Gallensteine 345.
Gehirn, Zusammensetzung Untersuchung 385.
Gewebe, Untersuchung 369; leimgebendes Gew. 176; Bestimmung in Knochen 369.
Glycerin 98.
Glycerinphosphorsäure 103.
Glycin 124.
Glycocholsäure, Vorkommen, Eigenschaften 149; Bestimmung in der Galle 344.
Glycocoll 124.
Glycogen 115.
Glycohyocholsäure 152.
Glycose 104.
Glühen 8.
Glutin 176.
Gravidin 217.
Guanin 134; Aufsuchung in Drüsen 384.
Guanogallensäure 153.

H.

Hämatin, Vorkommen, Eigenschaften, Darstellung 166; Nachweis 169; Bestimmung in den Fäces 367.
Hämatin, salzsaures 168.
Hämatoglobulin, siehe Hämoglobin.
Hämatoïdinkrystalle 161.
Hämatokrystallin, siehe Hämoglobin.
Hämatoxylinlösung 41.
Häminkrystalle 168.
Hämoglobin 201; Nachweis 207; Bestimmung im Blute 308; Nachweis in der Galle 341.
Harn, Bestandtheile 239; Geruch 240; Farbe 242; spec. Gew. 241; Reaction 243.
Harnsäure, Vorkommen 135; Eigenschaften, Verbindungen 136, 137; Nachweis 138; Nachweis und Bestimmung im Harne 261; in Harnsedimenten und Steinen 279, 280, 282, 284; in serösen Flüssigkeiten 293; in Drüsen 383.
Harnsedimente, siehe Harnsteine.
Harnsteine, Untersuchung 277, 278; qualitative Analyse 281; quantitative 285.
Harnstoff, Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften 117; Verbindungen 118; Zersetzungen 120; Trennung und Nachweis 120; Nachweis im Harne 252; Titrirung 253; Wägungsbestimmung 260; Nachweis und Bestimmung in serösen Flüssigkeiten 292; in der Galle 341; in den Fäces 367; in den Muskeln 381.
Harnzucker, siehe Traubenzucker.
Hippursäure 147; Nachweis und Bestimmung im Harne 263.
Hornstoffe 212.
Hyänasäure 69, 76.
Hyalin 159.
Hyocholalsäure 92.
Hyocholeïnsäure 153.
Hyocholsäure 152.
Hypoxanthin 130.

I.

Ichthidin 200.
Ichthin 200.
Ichthulin 200.
Indigblauschwefelsäure 156.
Indican 153.
Indigo 155.
Indigolösung 42.
Indigroth 157.
Indigweiss 156.
Inosinsäure 215.
Inosit 113; Aufsuchung in Drüsen 383.

K.

Kalihydrat als Reagens 34.
Kali, chromsaures 38; salpetersaures 38.
Kaliumverbindungen, Vorkommen Ei-

genschaften 44; Nachweis in Aschen 222; Bestimmung 225.
Kalk, siehe Calciumverbindungen und Aetzkalk.
Kalkmilch 35.
Kalkwasser 35.
Kalk, kohlensaurer als Reagens 36; in Harnsedimenten 280; oxalsaurer, Eigenschaften, Nachweis 87; in Harnsedimenten 280; phosphorsaurer in Harnsedimenten 279, 280, 284; schwefelsaurer als Harnsediment 280.
Keratin 212.
Kieselsäure, Vorkommen, Eigenschaften 60; Nachweis in Aschen 223; Bestimmung in Aschen 237.
Knochen 369.
Knorpelzucker 110.
Königswasser 34.
Kohlensäure 66; Nachweis in Aschen 221, 222; Bestimmung in Aschen 237; in Knochen und Zähnen 370.
Kreatin 143; Nachweis in serösen Flüssigkeiten 293; Bestimmung in den Muskeln 380; in Drüsen 383.
Kreatinin 144; Darstellung aus Harn 145; Nachweis und Bestimmung im Harne 263; Nachweis in serösen Flüssigkeiten 293.
Krystalluntersuchung 9.
Kupfer 51; in der Galle 342; in Gallenconcrementen 346.
Kupferoxyd, essigsaures 39; schwefelsaures 37.
Kyesteïn 217.
Kynurensäure 142.

L.

Lactid 86.
Lactoproteïn 191.
Lactose 111.
Laurinsäure 69, 74.
Lakmustinctur 41.
Leber, Untersuchung 381.
Lecithin 213.
Leimzucker 124.
Leucin 125; Nachweis 126; Nachweis im Harne 275; in serösen Flüssigkeiten 292; in der Galle 341.
Leucinimid 128.
Leucinsäurenitril 128.
Lithiumverbindungen 46.
Lithofellinsäure 92.
Lunge, Untersuchung 381.

M.

Magensecret 332.
Magnesia, schwefelsaure 37; phosphorsaure 284.
Magnesia-Ammoniak, phosphorsaure 280.
Magnesiumverbindungen, Vorkommen Eigenschaften 46; Nachweis in Aschen 223; Bestimmung in Aschen 226; in Knochen 371.
Manganverbindungen, Vorkommen 48; Eigenschaften 50; Nachweis in Aschen 224; Bestimmung 236.
Margarinsäure 74.
Meconium 365.
Melanin 170.
Metacetonsäure 72.
Metalbumin 201.
Metapepton 201.
Methämoglobin 205; Nachweis 207.
Milch, Zusammensetzung 348; Reaction 349; qualitative Untersuchung 350; pathologische Aenderungen 352; Bestimmung des spec. Gew. 352.
Milchkügelchen, Bestimmung in der Milch 353.
Milchsäure 85.
Milchzucker, Vorkommen und Eigenschaften 110; Trennung und Nachweis 112; Bestimmung in der Milch 356, 359, 360.
Millons Reagens 181.
Milz, Untersuchung 381.
Moores Zuckerprobe 107.
Mucin 208; Nachweis in serösen Flüssigkeiten 290; in der Galle 343.
Mulders Zuckerprobe 108.
Murexidprobe 140.
Muskeln, Zusammensetzung und Untersuchung 374.
Myelin 213.
Myosin 194; Nachweis in Flüssigkeiten 289.
Myristinsäure 69, 74, 80.

N.

Nasensecret 329.
Natriumverbindungen 45; Nachweis in Aschen 222; Bestimmung 225.
Natron, essigsaures 39; kohlensaures 36; phosphorsaures 38; salpetersaures 38; schwefelsaures 37.
Natronlauge 34.
Natronkalk 36.
Nerven, Zusammensetzung. Untersuchung 385.
Nesslers Reagens 42.
Neurin 214, 215.
Nitrobenzoësäure 149.
Nitrohippursäure 149.
Nitroprussidnatrium 39.

O.

Oelsäure 82.

Oleïn 101.
Organische Stoffe, Unterscheidung von anorganischen 63.
Oxalsäure 87.
Oxalsaurer Kalk 87; in Harnsedimenten 280, 283.

P.

Palmitin 100.
Palmitinsäure 69, 74; Nachweis 80
Pancreas, Untersuchung 381.
Pancreassecret 336.
Paralbumin 191; Nachweis in serösen Flüssigkeiten 290.
Paramilchsäure 85.
Parapepton 192, 194.
Parotidensecret 324.
Pepsin 209; Gehalt im Magensafte 335.
Peptone 200.
Pettenkofers Gallenprobe 91.
Phenylalkohol 93.
Phenylsäure 93.
Phosphorgehalt, Bestimmung in organischen Stoffen 65.
Phönicinschwefelsäure 156.
Phosphorsäure 58; Nachweis in Aschen 221, 224; im Harne 250; in Harnsedimenten 282, 284; Titrirung 230; Bestimmung in Aschen 229; im Harne 250; in Knochen und Zähnen 371.
Phosphorsaures Eisenoxyd, in Harnsteinen 284; in Aschen 223; in Knochen 371.
Phosphorsaurer Kalk, in Harnsedimenten und Harnsteinen 279, 280.
Phosphorsaure Magnesia-Ammoniak, in Harnsedimenten und Harnsteinen 280.
Picnometer 15.
Pigmente, siehe Farbstoffe.
Platinchlorid 37.
Propionsäure 69, 72; Nachweis 76.
Protagon 213; Bestimmung in Gehirn und Nerven 387.
Proteïn 188.
Proteïnstoffe, siehe Albuminstoffe.
Protsäure 200.
Ptyalin 327.
Purpurin 174.
Pyin 209.
Pyocyanin 175.
Pyrophosphorsäure 60.

Q.

Quecksilber 53.
Quecksilberchlorid 37.
Quecksilberoxyd, salpetersaures 38.

R.

Reagentien 31.
Rhodanwasserstoff 68, 325.

S.

Saccharimeter, siehe Circumpolarisationsapparate.
Säuregrad des Harns Bestimmung 244.
Säuren, im Mageninhalte 333.
Salicylsäure 149.
Salicylursäure 149.
Salpetersäure, als Reagens 34; im Harne 251.
Salpetrige Säure, im Harne 251; im Speichel 327.
Salze anorganische, Bestimmung im Blute und serösen Flüssigkeiten 299; in der Milch 353; in der Galle 342; in Knochen 370.
Salzsäure, als Reagens 33; Vorkommen Eigenschaften 55; Bestimmung im Magensafte und Erbrochenen 333.
Samen 362.
Sarkin 130; in Muskeln 378; in Drüsen 384.
Schleimstoffe 208; in der Galle 343.
Schwefelammonium 40.
Schwefelcyankalium 39.
Schwefelcyansäure 68; Bestimmung im Speichel 325.
Schwefeleisen 39.
Schwefelgehalt, Bestimmung in organischen Substanzen 65.
Schwefelsäure, als Reagens 33; Vorkommen Eigenschaften Nachweis 57; Nachweis und Bestimmung in Aschen 221, 228; im Harne 250.
Schwefelwasserstoff, als Reagens 39; Vorkommen, Eigenschaften, Nachweis 54.
Schweiss 347.
Scyllit 114.
Secrete, Untersuchung 323.
Serin, siehe Serumalbumin.
Seröse Flüssigkeiten, Analyse 287; Reaction Consistenz 287; Farbe, spec. Gew. 288.
Serolin 217.
Serumalbumin 184; Nachweis in serösen Flüssigkeiten 289.
Silberoxyd, salpetersaures 38.
Smegma 362.
Specifische Drehung, ihre Bestimmung 25, 30.
Specifisches Gewicht, Bestimmung 14. des Harns 241.
Spectralapparat 17.
Speichel, gemischter 325; in Krankheiten 328.

Speicheldrüsensecrete 324.
Speichelsteine 329.
Sperma 362.
Spermatin 200.
Spongin 213.
Sputa 330.
Stearin 100.
Stearinsäure 69, 74; Nachweis 80.
Stickstoffgehalt, Nachweis 64; Bestimmung im Harne 264.
Sublingualdrüsensecret 325.
Submaxillardrüsensecret 325.
Syntonin 192.

T.

Talgdrüsensecret 362.
Taurin 121.
Taurochenocholsäure 153.
Taurocholsäure, Vorkommen, Eigenschaften 151; Trennung und Nachweis 152; Bestimmung in der Galle 344.
Taurohyocholsäure 153.
Taurylsäure 94.
Thränen 348.
Tolursäure 149.
Toluylsäure 149.
Transsudate, ihre Analyse 287.
Traubenzucker, Vorkommen 104; Darstellung, Eigenschaften 105; Nachweis und Trennung von anderen Körpern 107; Nachweis im Harne 268; Bestimmung im Harne durch Circumpolarisation 268; durch Titrirung 270; durch Gährung 272; Nachweis in serösen Flüssigkeiten 291; in der Galle 341.
Trioleïn 101.
Tripalmitin 100.
Tristearin 100.
Trocknen 6.
Trommer's Zuckerprobe 108.
Tyrosin 128; Nachweis 129; im Harne 275; in Harnsedimenten 280, 282; in Drüsen 383.

U.

Urinprober 15.
Uroerythrin 174.
Urohämatin 172.
Urometer 15.
Urrhodin 174.
Uterinmilch 364.

V.

Valeriansäure s. Baldriansäure.
Veraschung 217.
Verkalkungen 369.
Vivianit 48, 368.

W.

Wägung 13.
Wallrath 95.
Wasser, destillirtes 31.
Wasserstoffhyperoxyd im Harne 252.
Weinsäure 34.
Wismuthoxyd, salpetersaures 38.

X.

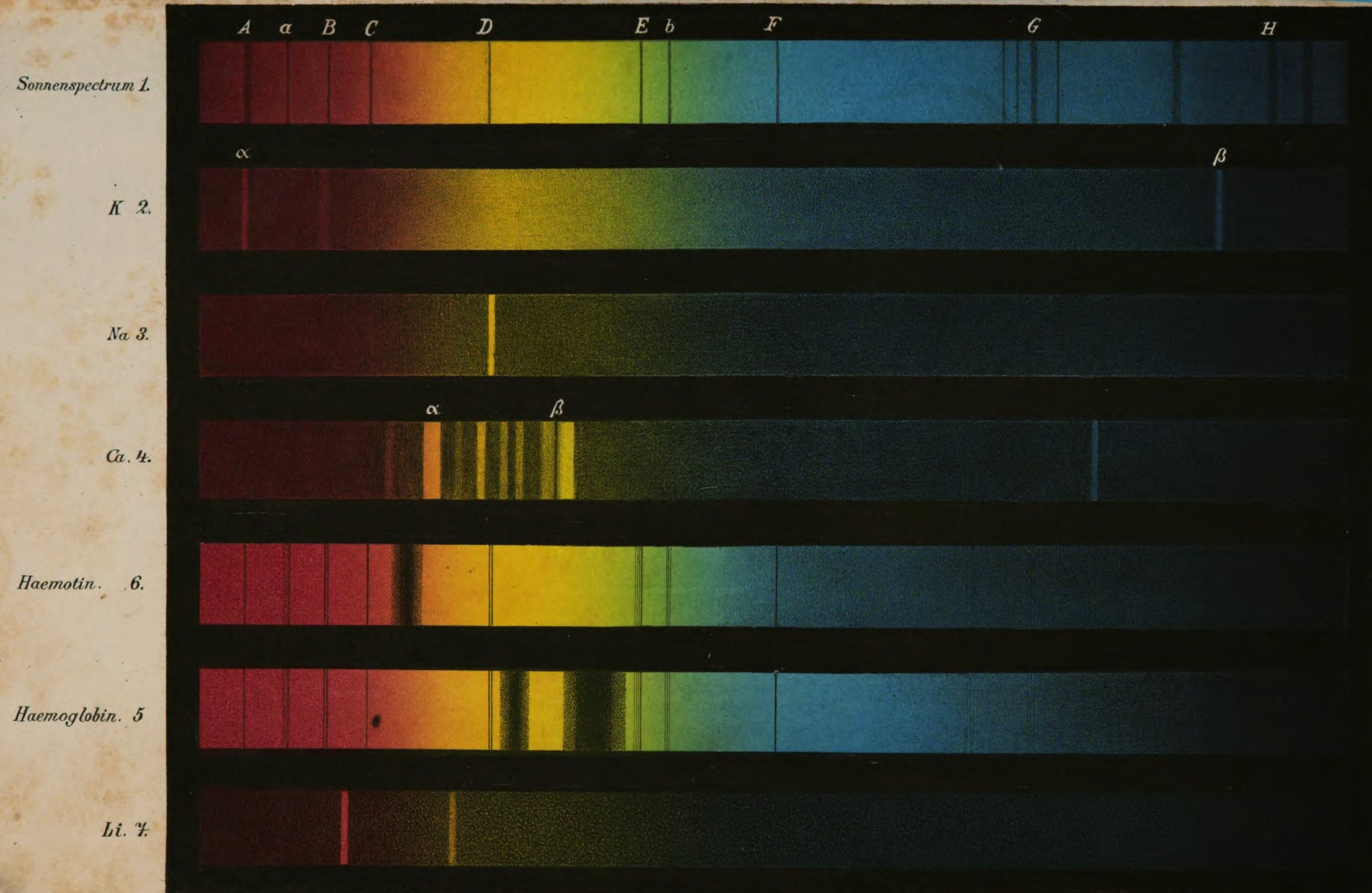
Xanthin 132; Darstellung 133; Nachweis in Harnsedimenten und Steinen 280, 283; in Drüsen 384.
Xanthoproteïnsäure 178.

Z.

Zahnstein 329.
Zahnsubstanzen, Untersuchung 369.
Zucker, s. Traubenzucker, Milchzucker u. s. w.
Zuckerproben 107.

Verbesserungen.

Seite 53	Zeile 12	von oben	statt	ersteren	lies	letzteren.
„	„	„ „	„	letzteren	„	ersteren.
„ 132	„ 5	„ „	„	§. 105	„	§. 104.
„ 141	„ 19	„ „	„	§. 109	„	§. 108.
„ 142	„ 21	„ „	„	§. 110	„	§. 109.
„ 167	„ 23	„ „	„	1 Ccm.	„	1 Cm.
„ 167	„ 24	„ „	„	„näher an C als an D"	„	„näher an D als an C."
„ 167	„ 26	„ „	„	„in dessen Mitte etwa die Linie C"	„	„der zwischen C und D neben der Linie C.
„ 372	„ 10	„ unten	„	2,05263	„	1,39286 Gewthle. FlCa.



Chromolith. v. A. Schütze in Berlin

Galle

F. X. BEER
kgl: Hofbuchbinder
in
MÜNCHEN
Lederergaſse N° 25.

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Hoppe-Seyler, Felix,

Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse für Aerzte und Studirende

Berlin 1865

Chem. 147 nx
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072957-1